DIE KRISTALLSTRUKTUREN EINIGER HEXACHLOROKOMPLEXSALZE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE GENEHMIGT VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER FRIEDRICH WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

VON

GERHARD ENGEL

AUS BERLIN

TAG DER PROMOTION:

10. MAI 1935

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG:

15. NOVEMBER 1934

1935

DRUCK VON AUGUST PRIES - J. B. HIRSCHFELD

IN LEIPZIG

27

REFERENTEN: DR. SEIFERT

PROF. DR. SCHLENK

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

PRINTED IN GERMANY

Die Kristallstrukturen einiger Hexachlorokomplexsalze.

Von

Gerhard Engel in Berlin.

(Mit 3 Textfiguren.)

I. Allgemeines.

1. Einleitung.

In der chemischen Literatur ist eine ganze Reihe von Verbindungen der Zusammensetzung $R_2^{I}R^{IV}Cl_6$ beschrieben. In dieser Formel stellt R^{I} ein Alkaliatom bzw. das Ammoniumradikal dar, sofern man im Gebiete der anorganischen Chemie bleibt, während R^{IV} ein beliebiges vierwertig positives Element mit der Koordinationszahl 6 sein kann. Die weitaus bekanntesten dieser Salze sind die Hexachloroplatinate. Die Kristalle von K_2PtCl_6, $(NH_4)_2PtCl_6$, Rb_2PtCl_6, Cs_2PtCl_6 sind kubisch, das Natriumsalz dagegen kristallisiert mit 6 Molekülen Kristallwasser im triklinen System. Bekanntlich vermag nun das einwertige Thallium die Alkalien zu vertreten, so daß als weitere Verbindung dieser Reihe Tl_2PtCl_6 existiert. Als den Hexachloroplatinaten isomorph sind die Verbindungen K_2SnCl_6, $(NH_4)_2SnCl_6$, Rb_2SnCl_6 und Cs_2SnCl_6 bekannt. Ferner sind die Komplexsalze K_2PbCl_6, $(NH_4)_2PbCl_6$, Rb_2PbCl_6 und Cs_2PbCl_6 als kubisch kristallisierend beschrieben. Berzelius gelang die Darstellung der Verbindungen K_2TeCl_6, $(NH_4)_2TeCl_6$, Rb_2TeCl_6 und Cs_2TeCl_6, deren Kristallformen er als kubisch bezeichnet. Weiter sind die Komplexsalze aus KCl, NH_4Cl, $RbCl$ und $CsCl$ und den Tetrachloriden der übrigen Metalle aus der Platingruppe Ru, Rh, Pd, Os und Ir bekannt. Schließlich finden sich noch einige Verbindungen dieser Gruppe ohne Angabe ihrer Kristallformen beschrieben, nämlich K_2ZrCl_6, $(NH_4)_2TiCl_6$, K_2ThCl_6, $(NH_4)_2ThCl_6$, Rb_2ThCl_6, Cs_2ThCl_6.

Einige dieser Salze sind bereits auf ihre Kristallstruktur hin untersucht worden. Es sind dies K_2SnCl_6 und $(NH_4)_2SnCl_6$, K_2PtCl_6, $(NH_4)_2$-$PtCl_6$, Rb_2PtCl_6 und Cs_2PtCl_6 und $(NH_4)_2PbCl_6$.

Im folgenden werden die Kristallstrukturen aller Verbindungen dieser Gruppe bestimmt, soweit sich die Substanzen überhaupt darstellen lassen und so beständig sind, daß sie gestatten, Röntgenaufnahmen zu machen. Im allgemeinen ist nun der Verwandtschaftsgrad zwischen K-, Rb-, Cs-, NH_4- und auch Tl-Salzen ein großer, dagegen der zwischen diesen und den anderen Alkalisalzen ein viel geringerer. Aus diesem

Grunde werden nur Verbindungen untersucht, in die eins der 5 ebengenannten Elemente als R^{I} eintritt. Einige dieser Verbindungen sind vorher noch nicht dargestellt worden, von ihnen wurden keine Analysen gemacht, da die Röntgenbilder dieser Substanzen denen der übrigen Salze dieser Gruppe so ähnlich sind, daß kein Zweifel an der Zusammensetzung $R_2^{I}R^{IV}Cl_6$ besteht.

Eine tabellarische Darstellung der Röntgenaufnahmen wird nur für Rb_2PbCl_6 als Beispiel gegeben, bei allen übrigen Substanzen mit gleicher Struktur kann hiervon abgesehen werden. Die Güte der einzelnen Tabellen ist dieselbe wie bei dem angeführten Beispiel.

2. Ausgangssubstanzen.

Die Darstellung der Substanzen wird bei jeder einzelnen Verbindung beschrieben. Allgemein erfolgt sie durch Vereinigung des Alkalichlorids mit dem Tetrachlorid des vierwertigen Elementes. Wegen der sehr geringen Löslichkeit des Thallochlorids eignet sich dieses nicht zur Darstellung der Thalliumverbindungen, es wurde statt dessen vom Thallocarbonat ausgegangen, das von E. Merck, Darmstadt, bezogen wurde. Selen- und Tellurtetrachlorid lieferte die Firma Fraenkel & Landau, Berlin, alle übrigen Ausgangssubstanzen stammten von Schering-Kahlbaum, Berlin. Es wurden durchweg Substanzen vom größten erhältlichen Reinheitsgrad verwandt.

Die Gitterkonstanten und Ionenabstände in den *Tl*-Salzen sind bei den hier untersuchten Verbindungen stets kleiner als die Werte, welche in anderen Thalloverbindungen beobachtet worden sind. Es lag demnach zunächst die Vermutung nahe, daß das hier verwandte *Tl*-Salz verunreinigt war. Aus einer Röntgenaufnahme von dem aus Merckschem Tl_2CO_3 gewonnenen $TlCl$ wurde bestimmt:

$$a_w = 3{,}834 \pm 0{,}005 \text{ Å}.$$

Die Gitterkonstante des reinen $TlCl$ ist

$$a_w = 3{,}837 \text{ Å}^{1}).$$

Auf Grund der Übereinstimmung beider Werte scheint eine Verunreinigung des *Tl*-Salzes ausgeschlossen zu sein.

3. Aufnahmebedingungen.

Die Röntgenaufnahmen wurden nach der Pulvermethode von Debye-Scherrer in Kammern von etwa 58 mm innerem Durchmesser gemacht. Zur genauen Bestimmung der Gitterkonstanten wurden Aufnahmen nach der Präzisionsmethode von G. Menzer[2]) mit Steinsalz als Eichsubstanz gemacht. Die feingepulverte Substanz wurde mit Kollodium an dünnen Seidenfäden befestigt, der Durchmesser des Präparates betrug durchschnittlich 0,3 mm. Einige Salze, die an der Luft unbeständig sind oder durch Äther, das Lösungsmittel des Kollodiums angegriffen werden, mußten in Glasröhrchen von 0,01 mm Wandstärke und 0,5 bzw. 1,0 mm Durchmesser eingebettet in ihre Mutterlauge aufgenommen werden. Zur Vermeidung

1) Lunde, Norsk geol. Tidsskr. 8 (1925) 217.
2) Menzer, G., Fortschr. der Min. **16** (1932) 195.

einer allzu starken Allgemeinschwärzung des Films infolge der Fluoreszenz des Glases wurde der Film in diesen Fällen mit einer 0,01 mm starken Nickel- bzw. Aluminiumfolie bedeckt. Das Röntgenlicht lieferte eine Siegbahn-Elektronenröhre mit Kupferantikathode, die mit 12 mA und 30—35 kV betrieben wurde.

Die β-Strahlung wurde von Nickelfolien absorbiert, durch die das Licht beim Verlassen der Röhre hindurchgehen mußte. Die Belichtungszeit der Filme betrug allgemein 240 Minuten, bei geeichten Aufnahmen kamen dazu noch 10 Minuten Belichtung des Steinsalzstäbchens.

4. Korrektionen.

Die Röntgendiagramme wurden mit einem auf 0,5 mm geteilten Zelluloidmaßstab abgelesen, wobei 0,1, bei schmalen Linien auch 0,05 mm geschätzt wurden. Zur Auswertung gelangte das Mittel aus je drei Ablesungen. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden möglichst scharfe in α_1- und α_2-Kurven aufgespaltene Linien mit großen Beugungswinkeln abgelesen. Hier wurde das Mittel aus je 10 Ablesungen genommen, so daß die Ablesungsfehler im Durchschnitt nur 0,02 mm betragen.

Die so durch Mittelbildung erhaltenen Glanzwinkel wurden noch zwei Korrektionen unterworfen:

1. Einer Kammerkorrektion, die durch die Ungenauigkeit des Kammerumfangs und durch Filmschrumpfung bedingt ist. Diese wurde bei gewöhnlichen Aufnahmen ohne Steinsalzeichung durch die Lage des Primärflecks ermittelt, bei Präzisionsaufnahmen folgte sie aus den Glanzwinkeln der Steinsalzreflexe.

2. Einer Stäbchenkorrektion, die durch die Dicke des Präparates und dessen wechselnde Durchlässigkeit für Röntgenstrahlen bedingt ist. Sie erfolgt dadurch, daß man die Winkel $\vartheta/2$ nach Einführung der Kammerkorrektion noch um $1{,}4 \cdot r$ $(1 - \sin^2 \vartheta/2)$ vermindert, wobei r der Radius des Pulverzylinders ist.

Die Fehler, die bei der Ermittelung der Korrektionen gemacht worden sein können, sind so gering, daß sie die eindeutige Indizierung der Reflexe nicht stören. Bei der Gitterkonstantenbestimmung können sie jedoch schon Einfluß haben. Kenntlich werden sie hier dadurch, daß die Quotienten $Q = \dfrac{\sin^2 \vartheta/2}{h^2 + k^2 + l^2}$ für verschiedene Netzebenen nicht konstant bleiben, sondern mit wachsendem $\vartheta/2$ fallen oder steigen. In diesem Falle wird Q aus den gemessenen Werten auf $\vartheta/2 = 90°$ extrapoliert, da für 90° beide Korrektionen verschwinden, und hieraus erst die Gitterkonstante berechnet.

5. Raumgruppen und Punktlagen.

Die Röntgenaufnahmen aller untersuchten Verbindungen zeigten große Ähnlichkeit untereinander und ließen sich sämtlich kubisch indizieren. Dabei traten nur Linien auf, die Netzebenen mit Indexquadratsummen von der Form $4n$ und $4n + 3$ entsprechen, dagegen wurden solche der Form $4^m \cdot (8n + 7)$ nicht beobachtet. Infolgedessen muß das Gitter kubisch flächenzentriert sein. Für einzelne Substanzen liegen bereits Dichtebestimmungen vor, diese wurden soweit ergänzt, daß die experimentellen spezifischen Gewichte für alle Zinn- und Platinsalze be-

kannt sind. Die Anzahl der Moleküle im Elementarwürfel berechnet sich dann nach der Formel

$$Z = D \cdot a_w^3 / M \cdot 1{,}649 \cdot 10^{-24}.$$

Für sämtliche Salze mit bekannter Dichte ergibt sich hieraus der Wert $Z \approx 4$. Dieser Wert kann wegen der Ähnlichkeit der Röntgendiagramme für alle übrigen Salze angenommen werden, deren spezifische Gewichte wegen ihrer Zersetzlichkeit oder größeren Löslichkeit in Wasser nur schwer bestimmbar sind. Andererseits spricht nichts für eine Änderung von Z, das ja ganzzahlig sein muß, und, da die Gitterkonstanten und Molekulargewichte nicht sehr schwanken, höchstens durch eine sehr große Abweichung der Dichte von den Dichten der Zinn- und Platinsalze bewirkt werden kann.

Nimmt man weiter an, daß die Atome jeder Atomart untereinander gleichwertig sind, so kommen als Raumgruppen nur solche in Betracht, denen ein flächenzentriertes Gitter zugrunde liegt, und die 4-, 8- und 24-zählige Punktlagen enthalten. Es sind dies die Raumgruppen T_h^3, O^3 und O_h^5, die in den 4-, 8- und 24-zähligen Punktlagen übereinstimmen. Wenn man den Atomen Kugelsymmetrie zuschreibt, liegt der Struktur also die Raumgruppe O_h^5 zugrunde. Ob die Atome selbst niedriger symmetrisch sind, also T_h^3 oder O^3 die Raumgruppe ist, läßt sich nur mit Hilfe von Ätzfiguren entscheiden, falls nicht schon durch makroskopisch auftretende Kristallflächen die höheren Symmetrieklassen ausgeschlossen werden könnten. Da aber von allen Substanzen nur sehr kleine Kristalle erhalten wurden, lassen sich hierzu keine Aussagen mehr machen.

Nach Wyckoff[1]) müssen nun folgende Punktlagen berücksichtigt werden:

1. Für die vierwertigen Atome

(4b) $000;\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}0;\ \frac{1}{2}0\frac{1}{2};\ 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}.$

(4c) $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4};\ \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4};\ \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4};\ \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4};\ \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4};\ \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4};\ \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4};\ \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}.$

2. Für die einwertigen Kationen

(8e) $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4};\ \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4};\ \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4};\ \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4};\ \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4};\ \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4};\ \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4};\ \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}.$

3. Für die Chloratome

(24a) $m00;\ m+\frac{1}{2}\frac{1}{2}0;\ m+\frac{1}{2}0\frac{1}{2};\ m\frac{1}{2}\frac{1}{2};$
$\bar{m}00;\ \bar{m}+\frac{1}{2}\frac{1}{2}0;\ \bar{m}+\frac{1}{2}0\frac{1}{2};\ \bar{m}\frac{1}{2}\frac{1}{2};$
$0m0;\ 0m+\frac{1}{2}\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}m+\frac{1}{2}0;\ \frac{1}{2}m\frac{1}{2};$
$0\bar{m}0;\ 0\bar{m}+\frac{1}{2}\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}\bar{m}+\frac{1}{2}0;\ \frac{1}{2}\bar{m}\frac{1}{2};$
$00m;\ \frac{1}{2}0m+\frac{1}{2};\ 0\frac{1}{2}m+\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}m;$
$00\bar{m};\ \frac{1}{2}0\bar{m}+\frac{1}{2};\ 0\frac{1}{2}\bar{m}+\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{m}.$

(24c) $\frac{1}{4}\frac{1}{4}0;\ \frac{1}{4}\frac{3}{4}0;\ \frac{3}{4}\frac{1}{4}0;\ \frac{3}{4}\frac{3}{4}0;$
$0\frac{1}{4}\frac{1}{4};\ 0\frac{1}{4}\frac{3}{4};\ 0\frac{3}{4}\frac{1}{4};\ 0\frac{3}{4}\frac{3}{4};$
$\frac{1}{4}0\frac{1}{4};\ \frac{3}{4}0\frac{1}{4};\ \frac{1}{4}0\frac{3}{4};\ \frac{3}{4}0\frac{3}{4};$
$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2};\ \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2};\ \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2};\ \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2};$
$\frac{1}{2}\frac{1}{4}\frac{1}{4};\ \frac{1}{2}\frac{1}{4}\frac{3}{4};\ \frac{1}{2}\frac{3}{4}\frac{1}{4};\ \frac{1}{2}\frac{3}{4}\frac{3}{4};$
$\frac{1}{4}\frac{1}{2}\frac{1}{4};\ \frac{3}{4}\frac{1}{2}\frac{1}{4};\ \frac{1}{4}\frac{1}{2}\frac{3}{4};\ \frac{3}{4}\frac{1}{2}\frac{3}{4}.$

1) Wyckoff, R. W. G., Anal. Expr. of Th. of Space Groups, 124, 133, 141.

Die Punktlage (4c) entsteht aus (4b) entweder durch Verschiebung des Koordinatenursprungs um eine halbe Einheit längs einer Koordinatenachse bzw. um eine halbe Einheit längs aller drei Achsen, dann gehen die Punktlagen (8e) und (24c) in sich selbst, (24a) in eine gleichlautende Punktlage $m'\,0\,0$ mit $m' = m + \frac{1}{2}$ über. (4c) kann infolgedessen von vornherein außerhalb der Betrachtung bleiben. Dagegen muß die Punktlage (24c) ohne Freiheitsgrad für die Chloratome jedesmal durchgerechnet werden. Sie läßt sich aber in allen Fällen einwandfrei ausschließen, da die berechneten Intensitäten mit den beobachteten in deutlichem Widerspruch stehen.

Bei den Ammoniumsalzen wurden zur Intensitätsberechnung die N^{3-}-Ionen in der Punktlage (8e) angenommen und die H^{+}-Ionen nicht berücksichtigt, die ja wegen des fehlenden Elektrons nicht beugen können. Rein formal lassen sich auch die Wasserstoffatome noch in die Struktur einordnen, ohne eine Erniedrigung der Symmetrie zu bewirken. Alle drei Raumgruppen enthalten nämlich eine einzige 32-zählige Punktlage (32a), die die H-Atome einnehmen, so daß sie in den Ecken von Tetraedern um jedes N-Atom liegen.

6. Parameterbestimmung.

Die Bestimmung des Parameters für die Chloratome in der Punktlage (24a) erfolgte durch Vergleich der beobachteten Intensitäten mit den berechneten. Als beobachtete Intensität einer Linie wurde das Mittel aus sechs Intensitätsschätzungen genommen, die gleichzeitig mit der Ablesung der Glanzwinkel erfolgten. Der Intensitätsberechnung für eine Netzebene (hkl) liegt folgende Formel zugrunde:

$$I_{\text{ber.}} = f \cdot \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{\sin \vartheta} \cdot (A^2 + B^2) .$$

Hierin bedeutet f den Flächenhäufigkeitsfaktor der Netzebene, die dem Glanzwinkel $\vartheta/2$ entspricht, und der Strukturfaktor $A^2 + B^2$ setzt sich folgendermaßen zusammen:

$$A = \sum_i \{a_i \cdot \sum_{m,n,p} \cos 2\pi \cdot (hm + kn + lp)\}$$
$$B = \sum_i \{a_i \cdot \sum_{m,n,p} \sin 2\pi \cdot (hm + kn + lp)\}.$$

Die inneren Summen sind über alle Koordinatenwerte m, n, p einer Punktlage erstreckt, die von den Atomen der Atomart besetzt wird, deren Beugungsvermögen a_i mit Hilfe von F-Kurven ermittelt wird. Die F-Kurven werden nach den Hartreeschen Formeln[1]) berechnet.

1) Hartree, D. R., Philos. Mag. **50** (1925) 289.

Der Summationsbuchstabe i läuft über alle Atomarten der untersuchten Verbindung. Da der Punkt $[\![000]\!]$ Inversionszentrum des Gitters ist, wird B identisch gleich Null. Der Ausdruck für A läßt sich noch wesentlich vereinfachen, es ist nämlich für die Punktlage (4b)

$$\sum_{m,n,p} \cos 2\pi \cdot (hm + kn + lp) = 1 + \cos(h+k)\cdot\pi + \cos(h+l)\cdot\pi + \cos(k+l)\cdot\pi.$$

Beim kubisch flächenzentrierten Gitter reflektieren aber nur Netzebenen, deren Indizes h, k, l entweder sämtlich gerade oder sämtlich ungerade Zahlen sind. Demnach ist die Summe je zweier Indizes stets gerade, und man erhält für die Punktlage

$$(4b) \quad \sum_{m,n,p} \cos\ 2\pi \cdot (hm + kn + lp) = 4.$$

Entsprechend ergibt sich für die anderen Punktlagen

$$(8e) \quad \sum_{m,n,p} \cos 2\pi \cdot (hm + kn + lp) = \begin{cases} 0, \text{ wenn } h^2 + k^2 + l^2 \text{ ungerade} \\ 8 \text{ für } h^2 + k^2 + l^2 = 8x \\ -8 \text{ für } h^2 + k^2 + l^2 = 8x + 4 \end{cases}$$

$$(24a) \quad \sum_{m,n,p} \cos 2\pi \cdot (hm + kn + lp) = 8 \cdot (\cos 2\pi\, hm + \cos 2\pi\, km + \cos 2\pi\, lm)$$

$$(24c) \quad \sum_{m,n,p} \cos 2\pi \cdot (hm + kn + lp) = \begin{cases} 0, \text{ wenn } h^2 + k^2 + l^2 \text{ ungerade} \\ -8 \text{ für } h^2 + k^2 + l^2 = 16x + 4 \\ \qquad\qquad \text{oder } 16x + 8 \\ 24 \text{ für } h^2 + k^2 + l^2 = 16x \\ \qquad\qquad \text{oder } 16x - 4 \end{cases}$$

Zur Parameterbestimmung wurden erstens für etwa 12 Linien mit Indexquadratsummen zwischen 3 und 64 die Ausdrücke

$$c = \sqrt{I_{\text{ber.}} / I_{\text{beob.}}}$$

bestimmt, wobei $I_{\text{beob.}}$ die geschätzte Intensität bedeutet, und der Parameter m die Werte von 0° bis 180° um 5° fortschreitend durchlief. Sobald für ein m das Verhältnis zweier c-Werte größer als 3 wurde, mußte dieser m-Wert als den beobachteten Intensitäten widersprechend ausgeschlossen werden. Es blieb so ein Intervall von etwa 20° übrig, in dem der Parameter enthalten sein muß. Dieses Intervall wurde nun genauer untersucht, und zwar wurden für sämtliche Netzebenen und um $2\frac{1}{2}$° fortschreitende m-Werte die Ausdrücke $I_{\text{ber.}}$ gebildet. Nun wurde der Film zu einer nochmaligen Intensitätenschätzung herangezogen und je vier aufeinanderfolgende Linien nach der Stärke ihrer Schwärzung geordnet. Durch Vergleich mit den berechneten Intensitäten konnten auf diese Weise weitere Parameterwerte ausgeschlossen werden und das m-Intervall auf etwa 10° verkleinert werden, dessen Mittelpunkt nun als

endgültiger Parameterwert angenommen wurde. Die $I_{\text{ber.}}$-Werte für dieses m wurden darauf mit einer Konstanten multipliziert, so daß sie von derselben Größenordnung wie die beobachteten Intensitäten waren. Für die schon von anderen Autoren untersuchten Verbindungen wurde eine Kontrollbestimmung des Parameters nur auf diese zweite Art durchgeführt. Schließlich wurde für einige Salze noch eine dritte Parameterbestimmung gemacht, die darin bestand, daß für jedes m aus einem bestimmten Intervall (von $2\frac{1}{2}$ zu $2\frac{1}{2}$ Grad) die Werte $I_{\text{ber.}}/I_{\text{beob.}}$ als Ordinaten einer Kurve in Abhängigkeit von $\vartheta/2$ als Abszisse aufgetragen wurden und dann die am gleichmäßigsten verlaufende Kurve als dem richtigen Parameter entsprechend angesehen wurde. Diese Art bewährte sich jedoch nicht sehr, da wegen der Ähnlichkeit der Kurven eine Entscheidung schwer zu treffen war, und die Fehlergrenze deswegen kaum geringer war als bei der ersten Art.

II. Beschreibung der Strukturen.

1. Zinnsalze.

Kaliumstannichlorid, K_2SnCl_6.

Die Kristallstruktur dieses Salzes ist bereits bekannt und von R. G. Dickinson[1]) veröffentlicht. Zur Kontrolle wurden noch zwei Präzisionsaufnahmen hiervon gemacht.

Die Darstellung des Salzes erfolgte nach Jacquelain[2]) durch Vermischen konzentrierter wässeriger Lösungen von $SnCl_4$ und KCl. Beim Verdunsten kristallisierte ein weißes Salz aus, das an der Luft getrocknet wurde. Es bestand aus optisch isotropen Oktaedern, deren Durchmesser 0,1—0,5 mm betrug.

Die Belichtungsdauer des Films 412 war 300 Minuten und 10 Minuten für die Steinsalzeichung, die des Films 413 war $240 + 10^m$. Die Filme lieferten folgende Werte:

$$a_w = 9{,}982 \pm 0{,}003\ \text{Å} \qquad a_w = 9{,}984 \pm 0{,}003\ \text{Å}.$$

Demnach ist im Mittel

$$\underline{a_w = 9{,}983 \pm 0{,}003\ \text{Å}.}$$

Als Dichte wird von Schröder[3]) angegeben $D_{\text{Lit.}} = 2{,}69$. Unter Zugrundelegung des Molekulargewichts $M = 409{,}64$ wird dann $Z = 3{,}96 \approx 4$ und die röntgenographische Dichte $\underline{D_{\text{ber.}} = 2{,}716 \pm 0{,}003}$.

1) Dickinson, R. G., J. Amer. chem. Soc. **44** (1922) 276.
2) Jacquelain, Ann. Chim. Physique (2) **66** (1837) 130.
3) Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Ch. **4** 1, 354.

Die Parameterbestimmung führte zu dem Wert

$$m = 0{,}245 \pm 0{,}01.$$

Zwischen diesen Werten und den von Dickinson gefundenen $a_w = 9{,}96$ Å, $m = 0{,}245$ besteht eine gute Übereinstimmung.

Ammoniumstannichlorid, $(NH_4)_2SnCl_6$.

Auch diese Verbindung ist von Dickinson auf ihre Kristallstruktur hin untersucht. Es wurden noch drei Präzisionsaufnahmen gemacht, Film 403 für eine von Schering-Kahlbaum fertig bezogene Substanz, während die Aufnahmen 407 und 411 von Substanzen gemacht wurden, die auf folgende Weise hergestellt waren:

Konzentrierte wässerige Lösungen von $SnCl_4$ und NH_4Cl wurden gemischt und wenig erwärmt bis zur Ausscheidung des weißen Komplexsalzes, das an der Luft getrocknet wurde. Es kristallisiert in optisch isotropen Oktaedern vom Durchmesser 0,05 — 0,3 mm.

Die Mittelwerte der Gitterkonstanten sind für Film 403 $a_w = 10{,}039 \pm 0{,}002$ Å, für Film 407 $a_w = 10{,}038 \pm 0{,}002$ Å und für Film 411 $a_w = 10{,}038 \pm 0{,}002$ Å. Demnach ist die Gitterkonstante

$$a_w = 10{,}038 \pm 0{,}002 \text{ Å}.$$

Die beobachtete Dichte ist nach Schröder[1]) $D_{\text{Lit.}} = 2{,}39$. Ferner ist $M = 367{,}52$, also $Z = 3{,}99 \approx 4$ und $D_{\text{ber.}} = 2{,}397 \pm 0{,}002$.

Als Parameter wurde bestimmt

$$m = 0{,}24 \pm 0{,}01.$$

Auch hier besteht eine recht gute Übereinstimmung mit den von Dickinson gefundenen Daten $a_w = 10{,}05$ Å, $m = 0{,}245$.

Rubidiumstannichlorid, Rb_2SnCl_6.

Die Verbindung wurde nach Godefroy[2]) durch Vereinigung salzsaurer Lösungen von $SnCl_4$ und $RbCl$ und Trocknen des ausfallenden weißen Salzes an der Luft erhalten. Die Kristalle, deren Größe nur etwa 0,02 mm betrug, waren optisch isotrop und morphologisch Kombinationen von Oktaeder und Würfel.

Von zwei Präparaten wurden Röntgenaufnahmen gemacht, und zwar eine gewöhnliche (Film 368) und eine Präzisionsaufnahme (Film 394). Der Film 368, der als Grundlage für die erste Veröffentlichung hierüber[3])

1) Gmelin-Kraut, Handbuch **4** 1, 322.
2) Godefroy, Ber. dtsch. chem. Ges. **7** (1874) 376.
3) Engel, G., Naturwiss. **21** (1933) 704.

diente, war im Vergleich zu dem zweiten Film flau, deshalb sollen hier nicht die Einzelheiten der Auswertung, sondern nur noch einmal die Ergebnisse mitgeteilt werden, sie sind

$$a_w = 10{,}100 \pm 0{,}004 \text{ Å}, \quad D_{\text{ber.}} = 3{,}216 \pm 0{,}004, \quad m = 0{,}235 \pm 0{,}02.$$

Der durch zehnmalige Ablesung des Films 391 bestimmte Mittelwert der Gitterkonstante ist

$$a_w = 10{,}099 \pm 0{,}002 \text{ Å}.$$

Pyknometrisch wurde die Dichte $D_{\text{exp.}} = 3{,}24 \pm 0{,}2$ gemessen, mit $M = 502{,}32$ ist also $Z = 4{,}03 \approx 4$ und demnach

$$D_{\text{ber.}} = 3{,}217 \pm 0{,}002.$$

Der Parameter bei der Punktlage (24a) ließ sich mit Hilfe der drei oben angegebenen Methoden auf

$$m = 0{,}240 \pm 0{,}005$$

einengen.

Cäsiumstannichlorid, Cs_2SnCl_6.

Das Salz wurde durch $CsCl$ aus einer wässerigen Lösung von $SnCl_4$ gefällt und an der Luft getrocknet. Die Kristalle waren optisch isotrop, durchschnittlich 0,02 mm groß, und hatten die gleichen Formen wie die des *Rb*-Salzes.

Von den Röntgenaufnahmen, die mit einer Belichtungsdauer von 240 Minuten gemacht wurden, hatte die erste (Film 377) die Ergebnisse

$$a_w = 10{,}348 \pm 0{,}006 \text{ Å}, \quad D_{\text{ber.}} = 3{,}554 \pm 0{,}006, \quad m = 0{,}24 \pm 0{,}02.$$

Aus der Präzisionsaufnahme 395 wurde ermittelt

$$a_w = 10{,}347 \pm 0{,}002 \text{ Å},$$

aus $D_{\text{Lit.}} = 3{,}33$[1]) und $M = 597{,}06$ folgt dann $Z = 3{,}75 \approx 4$ und

$$D_{\text{ber.}} = 3{,}555 \pm 0{,}002.$$

Die drei Methoden der Parameterbestimmung führten auf

$$m = 0{,}235 \pm 0{,}005.$$

Thallostannichlorid, Tl_2SnCl_6.

Diese Verbindung ist nach Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie noch nicht dargestellt worden, die Bemerkung »Tl_2SnCl_6 konnte nicht erhalten werden«[2]) stützt sich auf eine Angabe von Biron[3]).

1) Gmelin-Kraut, Handbuch **4** 1, 358.
2) Dasselbe **4** 1, 484.
3) Biron, E., ref. Chem. Cbl. **1904**, II, 440.

Durch Fällung einer salzsauren $SnCl_4$-Lösung mit Tl_2CO_3 erhielt der Verfasser ein weißes Salz, aus so kleinen Kristallen bestehend, daß unter dem Mikroskop keine Kristallformen erkennbar waren, Doppelbrechung wurde nicht festgestellt. Der Niederschlag wurde an der Luft getrocknet.

Schon eine oberflächliche Betrachtung der Filme zeigte, daß die dargestellte Verbindung den Alkalistannichloriden isomorph ist, was durch die genaue Strukturbestimmung bestätigt wurde. Es kann demnach mit Sicherheit angenommen werden, daß dem untersuchten Salz die Formel Tl_2SnCl_6 zukommt.

Von den beiden Filmen 433 und 435 wurde nur der zweite abgelesen und durchgerechnet, die Linien des ersten Filmes hatten dieselben Glanzwinkel und Intensitäten. Es ergab sich

$$a_w = 9{,}970 \pm 0{,}003 \text{ Å}.$$

Die pyknometrisch bestimmte Dichte ist $D_{\text{exp.}} = 4{,}74 \pm 0{,}3$, also folgt aus $M = 740{,}22$ $Z = 3{,}85 \approx 4$ und $D_{\text{ber.}} = 4{,}927 \pm 0{,}004$.

Die beste Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Intensitäten erhält man für Cl in (24a) mit dem Parameterwert

$$m = 0{,}24 \pm 0{,}01.$$

2. Bleisalze.

Über die Darstellung, Farbe und Kristallform des Kaliumplumbichlorids gehen in der Literatur die Ansichten auseinander. Wells[1]) gibt an, durch Vermischen einer mit Chlor gesättigten salzsauren Lösung von KCl und $PbCl_2$ und einer solchen von $PbCl_2$ allein ein gelbes kubisch kristallisierendes Salz erhalten zu haben. Vom Verfasser wurden mehrere Versuche gemacht, das Salz so herzustellen, die jedoch erfolglos waren. Aus elektrolytisch dargestellter H_2PbCl_6 und KCl-Lösung hat Gutbier[2]) ein orangerotes wahrscheinlich monoklines Salz gewonnen, dem auf Grund der Analysen die Formel K_2PbCl_6 zukommt. Derartige Kristalle wurden auch vom Verfasser erhalten durch Vereinigung einer KCl-Lösung und einer Lösung von $PbCl_4$, die durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch von $PbCl_2$ und HCl hergestellt wurde. Das Salz war stark verunreinigt, infolgedessen enthielten die Röntgendiagramme außer den KCl-Linien nur einige schwache Linien, deren Auswertung zu keinem eindeutigen Ergebnis führt.

Ebenfalls negativ verliefen die Versuche, die Verbindung Tl_2PbCl_6 zu erhalten, die auch bisher nicht beschrieben worden ist.

Ammoniumplumbichlorid, $(NH_4)_2PbCl_6$.

Die Kristallstruktur dieser Verbindung wurde bereits von R. W. G. Wyckoff und L. M. Dennis[3]) bestimmt. Zur Kontrolle wurde noch

1) Wells, Z. anorg. allg. Chem. **4** (1893) 335.

2) Gutbier, Z. anorg. allg. Chem. **50** 105.

3) Wyckoff, R. W. G., und Dennis, L. M., Amer. J. Sci. **12** (1926) 503.

eine Präzisionsaufnahme von einer Substanz gemacht, die nach Friedrich[1]) folgendermaßen dargestellt wurde: $PbCl_2$ wurde in konz. HCl suspendiert und Chlor eingeleitet. Aus der filtrierten gelbbraunen Lösung fiel durch Zusatz einer Lösung von NH_4Cl ein gelbes Salz aus, das an der Luft getrocknet wurde. Es bestand aus 0,05 mm großen optisch isotropen Oktaedern, deren Ecken häufig durch Würfelflächen abgestumpft waren.

Film 414 lieferte den Wert

$$a_w = 10{,}135 \pm 0{,}002 \text{ Å}.$$

Mit $Z = 4$ und $M = 456{,}04$ wird dann $D_{\text{ber.}} = 2{,}889 \pm 0{,}002$.

Die Bestimmung des Parameters ergab

$$m = 0{,}245 \pm 0{,}005$$

in völliger Übereinstimmung mit den Wyckoff- und Dennisschen Ergebnissen $a_w = 10{,}14 \pm 0{,}03$ Å, $m = 0{,}25$.

Rubidiumplumbichlorid, Rb_2PbCl_6.

Die Synthese erfolgte nach Wells[2]) durch Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von $PbCl_2$ und $RbCl$, die mit dem gleichen Volumen konz. HCl versetzt war. Der ausfallende hellgelbe Niederschlag wurde mit chlorhaltiger HCl gewaschen und an der Luft getrocknet. Er bestand aus 0,04 mm großen regulären Oktaedern, die auch optisch isotrop waren.

Es wurden zwei Aufnahmen gemacht, von denen die erste (Film 376 ohne Steinsalzeichnung) zu folgenden Ergebnissen führte:

$a_w = 10{,}198 \pm 0{,}003$ Å, $D_{\text{ber.}} = 3{,}675 \pm 0{,}003$, $m = 0{,}24 \pm 0{,}02$.

Die durch dreimalige Ablesung dieses Films ermittelten Daten sind in Tabelle I zusammengestellt. Die Präzisionsaufnahme 401 ergab durch zehnmalige Ablesung die Werte

$h^2 + k^2 + l^2$	$\vartheta/2$	$10^4 \cdot Q_{\alpha_1}$	$10^4 \cdot Q_{\alpha_2}$
144 α_1	64,79	56,85	
144 α_2	65,09		57,13
152 α_1	68,33	56,82	
152 α_2	68,73		57,13
155 α_1	69,81	56,83	
155 α_2	70,24		57,13
160 α_1	72,49	56,84	
160 α_2	73,00		57,16
164 α_1	74,88	56,82	
164 α_2	75,46		57,13
168 α_1	77,68	56,82	
168 α_2	78,39		57,11

1) Friedrich, Ber. dtsch. chem. Ges. **26** (1893) 1434.

2) Wells, Z. anorg. allg. Chem. **4** (1893) 335.

wobei $\vartheta/2$ auf 0,02° genau ist, so daß die Mittelwerte lauten

$10^4 \cdot Q_{\alpha_1} = 56{,}83 \pm 0{,}02$ $\quad$ $10^4 \cdot Q_{\alpha_2} = 57{,}13 \pm 0{,}02$

$a_w = 10{,}196 \pm 0{,}002$ Å $\quad$ $a_w = 10{,}194 \pm 0{,}002$ Å

$$a_w = 10{,}195 \pm 0{,}002 \text{ Å}.$$

Unter der Annahme, daß $Z = 4$ ist, folgt aus $M = 590{,}84$

$$D_{\text{ber.}} = 3{,}678 \pm 0{,}002.$$

Die parameterfreie Punktlage für die Chloratome führt auf Widersprüche; es ist z. B.

$h^2 + k^2 + l^2$	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$
43	5	4,9
44	1,0	5,1
67	1,8	3,1
68	1,8	0,0
75	7	6,5
76	0,7	3,4

Als Parameter ergibt sich nach drei Methoden

$$m = 0{,}245 \pm 0{,}01.$$

Cäsiumplumbichlorid, Cs_2PbCl_6.

Die Verbindung wurde auf dieselbe Weise dargestellt wie das *Rb*-Salz. Die erhaltenen Kristalle waren 0.04 bis 0,1 mm große hellgelbe mit Würfelflächen kombinierte Oktaeder.

Aus der Aufnahme 383, die ohne Absorption der β-Strahlen 120 Minuten belichtet wurde und sich deshalb nicht zur Parameterbestimmung eignete, wurde die Gitterkonstante $a_w = 10.415 \pm 0.005$ Å ermittelt, aus der Präzisionsaufnahme 402 der Wert

$$a_w = 10{,}416 \pm 0{,}002 \text{ Å}.$$

Nimmt man wieder $Z = 4$ an, so folgt aus $M = 685{,}58$

$$D_{\text{ber.}} = 4{,}002 \pm 0{,}002.$$

Als Parameter ergibt sich

$$m = 0{,}24 \pm 0{,}01.$$

3. Platinsalze.

Kaliumplatinichlorid, K_2PtCl_6.

Die Kristallstruktur dieses Salzes ist seit langem bekannt und die von F. J. Ewing und L. Pauling[1]) gegebene Darstellung von verschie-

1) Ewing, F. J., und Pauling, L., Z. Kristallogr. **68** (1928) 223.

denen Verfassern bestätigt worden. Zu Vergleichszwecken wurde noch eine Präzisionsaufnahme von einer von Schering fertig bezogenen Substanz gemacht. Die Substanz bestand aus durchschnittlich 0.01 mm großen orangegelben optisch isotropen Oktaeder-Würfelkombinationen.

Film 404 lieferte

$$a_w = 9{,}725 \pm 0{,}002 \text{ Å}.$$

Die beobachtete Dichte des Salzes ist nach Schröder[1]) $D_{\text{Lit.}}$ 3,34. Ferner ist $M = 486{,}17$, damit wird $Z = 3{,}98 \approx 4$ und

$$D_{\text{ber.}} = 3{,}357 \pm 0{,}002.$$

Der Parameter der Chloratome ist

$$m = 0{,}24 \pm 0{,}01.$$

Die Abweichung von den Ewing- und Paulingschen Werten $a_w = 9{,}73$ Å, $m = 0{,}24$ liegt innerhalb der Fehlergrenzen.

Ammoniumplatinichlorid, $(NH_4)_2PtCl_6$.

Die Kristallstruktur dieser Verbindung ist ebenfalls bekannt und von R. W. G. Wyckoff und E. Posnjak[2]) beschrieben. Das Schering-sche Salz war orangegelb und optisch isotrop, Kristallformen ließen sich nicht erkennen.

Aus der Präzisionsaufnahme 406 ergab sich

$$a_w = 9{,}834 \pm 0{,}002 \text{ Å}.$$

Das ergibt mit der von Wyckoff und Posnjak pyknometrisch bestimmten Dichte $D_{\text{Lit.}} = 3{,}07$ und $M = 444{,}05$, $Z = 3{,}99 \approx 4$, also

$$D_{\text{ber.}} = 3{,}080 \pm 0{,}002.$$

Der Wert des Parameters ist

$$m = 0{,}240 \pm 0{,}005.$$

Diese Ergebnisse stehen mit den von Wyckoff 1921 angegebenen $a_w = 9{,}843$ Å, $m = 0.23$ nicht im Widerspruch, wenn man berücksichtigt, daß die Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung durch technische Verbesserungen der Kammern in der Zwischenzeit wesentlich erhöht werden konnte.

---

1) Gmelin-Kraut, Handbuch 5 3, 772.

2) Wyckoff, R. W. G., und Posnjak, E., J. Amer. Chem. Soc. **43** (1921) 2292.

Rubidiumplatinichlorid, Rb_2PtCl_6.

Hierfür liegt eine Untersuchung von G. Natta und R. Pirani[1]) vor, von der jedoch nur das Ergebnis als richtig anzusehen ist, daß die Struktur dem K_2PtCl_6-Typ angehört. Die angegebene Gitterkonstante von 9,83 ± 0,01 Å ist augenscheinlich weitaus zu niedrig, wenn man die Gitterkonstanten des Kalium- und Ammoniumsalzes damit vergleicht und die Goldschmidtsche Ionenradienhypothese berücksichtigt.

Es wurde infolgedessen eine Röntgenaufnahme von einer Substanz gemacht, die nach Kirchhoff und Bunsen[2]) dargestellt wurde, indem aus einer Lösung von *RbCl* mit salzsaurer $PtCl_4$-Lösung ein ockergelbes Salz gefällt und bei 150° im Trockenschrank getrocknet wurde. Die 0,01 mm großen optisch isotropen Kristalle waren Kombinationen von Würfel und Oktaeder. Film 373 hatte folgendes Ergebnis:

$$a_w = 9{,}882 \pm 0{,}003\ \text{Å},\quad D_{\text{ber.}} = 3{,}957 \pm 0{,}004,\quad m = 0{,}23 \pm 0{,}01.$$

Bald nach der Veröffentlichung dieser Werte erschien eine Arbeit von G. Bødtker-Naess und O. Hassel[3]), in der die Gitterkonstante des Rb_2PtCl_6 mit 9,881 Å angegeben wird.

Ein zweiter Film (Nr. 396) mit Steinsalzeichung lieferte

$$a_w = 9{,}884 \pm 0{,}002\ \text{Å}.$$

Die pyknometrische Dichtemessung führte auf $D_{\text{beob.}} = 3.68 \pm 0.3$. Diese Genauigkeit wurde als ausreichend erachtet, da die Dichtebestimmungen hier nur zu Kontrollzwecken dienen. Die verhältnismäßig hohe Fehlergrenze ist einmal bedingt durch den feinkristallinischen Zustand der Substanzen, andererseits dadurch, daß sie wegen der Kostspieligkeit nur in geringen Mengen dargestellt wurden.

Wegen $M = 578{,}85$ wird also $Z = 3{,}66 \approx 4$ und $D_{\text{ber.}} = 3{,}954 \pm 0{,}002$.

Die genaue Parameterbestimmung nach drei Methoden lieferte

$$m = 0{,}235 \pm 0{,}005.$$

Cäsiumplatinichlorid, Cs_2PtCl_6.

Von G. Natta und R. Pirani wird diesem Salz die gleiche Struktur zugeschrieben wie der *Rb*-Verbindung, wobei als Gitterkonstante $a_w = 10{,}15 \pm 0{,}01$ Å angegeben wird.

1) Natta, G., und Pirani, R., Atti Accad. Lincei (6) **15** (1932) 92.

2) Kirchhoff und Bunsen, Pogg. Ann. **113** (1861) 352.

3) Bødtker-Naess, G., und Hassel, O., Avh. Norske Vid.-Akad. Oslo I **7** (1933).

Vom Verfasser wurden noch eine gewöhnliche und zwei Präzisionsaufnahmen von Substanzen gemacht, die für jede Aufnahme gesondert bereitet wurden. Die Darstellung weicht von der des *Rb*-Salzes nur insofern ab, als der aus *CsCl*- und $PtCl_4$-Lösung gewonnene Niederschlag bei 165° getrocknet wurde. Die Kristalle stimmten in Form und Größe mit denen von Rb_2PtCl_6 überein.

Der 360 Minuten belichtete Film 381 lieferte folgende Werte:

$$a_w = 10{,}185 \pm 0{,}004\ \text{Å},\quad D_{\text{ber.}} = 4{,}205 \pm 0{,}004,\quad m = 0{,}23 \pm 0{,}01,$$

zu denen jedoch G. Bødtker-Naess und O. Hassel nicht gelangten, sondern von ihnen wird $a_w = 10{,}120$ Å angegeben. Es wurde nun eine Präzisionsaufnahme (Nr. 400) gemacht, aus der die Gitterkonstante

$$a_w = 10{,}192 \pm 0{,}003\ \text{Å}$$

in Übereinstimmung mit dem Ergebnis des Films 381 ermittelt wurde.

Als Dichte wurde pyknometrisch bestimmt $D_{\text{beob.}} = 3{,}98 \pm 0{,}3$. Mit $M = 673{,}59$ wird dann $Z = 3{,}79 \approx 4$, also $D_{\text{ber.}} = 4{,}197 \pm 0{,}004$.

Der Wert des Parameters ist nach drei Bestimmungsmethoden

$$m = 0{,}23 \pm 0{,}005.$$

Um diese Werte völlig sicherzustellen, wurde nochmals von einer neuen Substanzmenge eine Präzisionsaufnahme gemacht. Film 405 ergab als Mittel wiederum $a_w = 10{,}191 \pm 0{,}003$ Å.

Die Diskrepanz zwischen diesen drei Werten und dem von Bødtker-Naess und Hassel gefundenen wird sich wahrscheinlich so erklären lassen, daß das von Bødtker-Naess und Hassel untersuchte Cs_2PtCl_6 verunreinigt war, ein Teil des Cäsiums vermutlich durch andere Alkalien ersetzt, wodurch die Verringerung der Gitterkonstanten bewirkt wurde.

Thalloplatinichlorid, Tl_2PtCl_6.

Die Darstellung dieses Salzes erfolgte nach W. Crookes[1]) durch Fällung einer wässerigen Tl_2CO_3-Lösung mit Platinchlorwasserstoffsäure. Das rötlichgelbe lufttrockene Salz war so feinkristallinisch, daß selbst bei stärkster Vergrößerung unter dem Mikroskop keine Kristallformen zu erkennen waren.

Nach Film 427 ist

$$a_w = 9{,}755 \pm 0{,}002\ \text{Å}.$$

1) Crookes, W., Chem. N. 9 (1864) 37.

Die Dichte wurde wieder mit einem Pyknometer bestimmt als $D_{\text{beob.}} = 5{,}58 \pm 0{,}3$. Also folgt aus $M = 816{,}75$ $Z = 3{,}85 \approx 4$ und

$$D_{\text{ber.}} = 5{,}803 \pm 0{,}004.$$

Die Punktlage (24c) kommt für die *Cl*-Atome nicht in Betracht, für (24a) ergibt sich als Parameter

$$m = 0{,}235 \pm 0{,}005.$$

Eine weitere Präzisionsaufnahme von einer Substanz, bei deren Herstellung anstatt des Karbonats Thallonitrat verwandt wurde, glich der ersten vollständig, so daß eine Auswertung zu demselben Resultat geführt hätte.

Die Verbindungen, die als R^{IV} die fünf übrigen Elemente der Platingruppe enthalten, sind bis auf die *Tl*-Salze sämtlich bekannt und unschwer darzustellen. Es kann mit Sicherheit angenommen werden, daß ihre Strukturen auch zum K_2PtCl_6-Typ gehören. Die Ermittlung ihrer Konstanten soll einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

4. Selensalze.

Nach Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie[1]) ist die Selenchlorwasserstoffsäure H_2SeCl_6 bisher nicht aufgefunden worden, ebensowenig Salze dieser Säure. Die Existenz der entsprechenden Tellursalze sowie die Ähnlichkeit der Ionenradien von vierwertig positivem Selen und Platin, die schätzungsweise 0,6 –0,7 Å betragen, macht es wahrscheinlich, daß sich auch die Alkaliselenhexachloride darstellen lassen. Tatsächlich gelang auch die Synthese der NH_4-, *Rb*- und *Cs*-Verbindung, während die Versuche zur Herstellung des K- und des *Tl*-Salzes mißlangen. Aus dem Gemisch von salzsaurer $SeCl_4$-Lösung und wässeriger *KCl*-Lösung kristallisierte nämlich nur *KCl* aus, und eine Tl_2CO_3-Lösung fällte aus salzsaurer $SeCl_4$-Lösung rotes Selen.

Ammoniumselenchlorid, $(NH_4)_2SeCl_6$.

Zu einer Lösung von $SeCl_4$ in konzentrierter *HCl* wurde eine konzentrierte wässerige NH_4Cl-Lösung gegeben. Nach kurzer Zeit schieden sich daraus gelbe Kristalle von 0,04 bis 0,1 mm Durchmesser ab, die sich bei längerem Stehen in der Mutterlauge wieder auflösten. Die Kristalle waren optisch isotrop, der Form nach Oktaeder, teilweise in Kombination mit dem Würfel.

Von dieser Substanz wurde eine Präzisionsaufnahme 451 in 0,5 mm dickem Glasröhrchen gemacht. Die Auswertung dieses Films führt auf

$$a_w = 9{,}935 \pm 0{,}003 \text{ Å}.$$

1) Abegg, Handb. anorg. Chem. **4**, 1.1, 724.

Unter Zugrundelegung des Molekulargewichtes $M = 328{,}02$ wird, wenn man $Z = 4$ annimmt, $D_{\text{ber.}} = 2{,}206 \pm 0{,}002$.

Der Parameter kann auf

$$m = 0{,}24 \pm 0{,}005$$

begrenzt werden.

Rubidiumselenchlorid, Rb_2SeCl_6.

Die Darstellung dieser Verbindung gelang durch Vereinigung zweier Lösungen von $RbCl$ und $SeCl_4$ in konz. HCl. Der so erhaltene gelbe Niederschlag bestand aus optisch isotropen Oktaedern, häufig mit Würfelflächen, von 0,02 mm Größe.

Aus der Präzisionsaufnahme 449 wurde bestimmt

$$a_w = 9{,}978 \pm 0{,}003 \text{ Å}.$$

Mit $M = 462{,}82$ wird bei angenommenem $Z = 4$

$$D_{\text{ber.}} = 3{,}073 \pm 0{,}003.$$

Als Parameter ergibt sich

$$m = 0{,}24 \pm 0{,}01.$$

Cäsiumselenchlorid, Cs_2SeCl_6.

Die Darstellungsweise dieses Salzes war die gleiche wie die des *Rb*-Salzes, das erhaltene Produkt wich nur insofern davon ab, als hier die Kristalle nur etwa 0,01 mm groß waren. Auch die Aufnahmebedingungen waren dieselben wie beim *Rb*-Salz. Zur Auswertung gelangte Film 452. Die Gitterkonstante ist

$$a_w = 10{,}260 \pm 0{,}003 \text{ Å}.$$

Aus $Z = 4$ und $M = 557{,}56$ folgt $D_{\text{ber.}} = 3{,}405 \pm 0{,}003$.

Eine Übereinstimmung berechneter mit beobachteten Intensitäten ergibt sich, wenn die *Cl*-Atome die Punktlage (24a) mit

$$m = 0{,}235 \pm 0{,}005$$

besetzen.

5. Tellursalze.

Kaliumtellurchlorid, K_2TeCl_6.

Diese Verbindung wird nach Berzelius, Wheeler und Köthner[1]) erhalten durch Vermischen einer wässerigen KCl-Lösung mit einem

1) Gmelin-Kraut, Handb. **3** 2, 917.

Überschuß von salzsaurer $TeCl_4$-Lösung. Nach mehrtägigem Stehen an der Luft scheidet sich hieraus ein grünlichgelbes Salz aus, das sich sehr rasch zersetzt, sobald es nicht mehr von der Mutterlösung umgeben wird. Die Kristalle, deren Durchmesser 0,05—1 mm beträgt, haben pseudokubische Formen. Den Literaturangaben, nach denen das Salz in regulären Oktaedern kristallisieren sollte, widerspricht die deutliche Doppelbrechung.

Eine Untersuchung nach der Fedorow-Methode ergab, daß die Kristalle optisch zweiachsig negativ sind, der Achsenwinkel ist angenähert $2V = 80°$. Die Lage der optischen Symmetrieachsen in der häufig auftretenden Fläche von der Form eines Rhombus ist folgende:

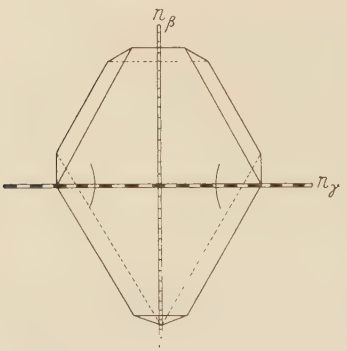

Fig. 1.

Für die Röntgenaufnahmen wurden Kristalle von möglichst gleicher Größe hergestellt, die nicht mehr zerkleinert werden mußten. Dies geschah durch vorsichtiges Eindampfen des Gemisches von KCl- und $TeCl_4$-Lösung auf dem Sandbad. Versetzt man die ziemlich zähflüssige Lösung mit einigen Tropfen kalter konz. HCl, so fällt das Salz augenblicklich in etwa 0,02 mm großen Kristallen aus. Es wurde eine größere Anzahl von Aufnahmen für dieses Salz in 0,5 mm dicken Glasröhrchen gemacht, von denen die 360 + 10 Minuten belichtete Präzisionsaufnahme 464 als beste den weiteren Betrachtungen zugrundeliegt. Auf den meisten Filmen waren die Linien verwaschen, oder es fehlten die Linien mit hohen Indexquadratsummen gänzlich, so daß eine Auswertung nicht möglich war. Der Film 464 ist wieder allen Röntgendiagrammen der hier beschriebenen Verbindungen sehr ähnlich. Mit zunehmenden Glanzwinkeln werden jedoch die Linien immer breiter und verwaschener, bis schließlich eine deutliche Aufspaltung der Linien mit hohen Indexquadratsummen auftritt. Eine Indizierung dieser Linien aus der Pulveraufnahme allein gelang nicht, andererseits ließen sich wegen der Zersetzlichkeit der Kristalle auch keine Drehaufnahmen machen. Außer der Linienaufspaltung macht sich die Abweichung der Struktur vom K_2PtCl_6-Typ noch durch eine andere Tatsache bemerkbar: Auf Grund von Betrachtungen über die Gitterkonstanten und Parameter aller untersuchten Verbindungen, die im Kapitel III angestellt werden, wäre für K_2TeCl_6, falls es kubisch kristallisieren könnte, als Gitterkonstante

$a_w = 10{,}14$ Å und als Parameter der Chloratome $u = 0{,}25 - 0{,}01$ zu erwarten. Berechnet man für diese Werte die Intensitäten der Beugungskurven und vergleicht sie mit den beobachteten, so fällt besonders bei den Linien, zu denen Indexquadratsummen der Form $16n$ gehören, eine starke Abweichung auf. Tab. I enthält diese und die durch fünfmalige Ablesung des Films ermittelten Daten.

Es soll nun versucht werden, durch rein theoretische Erwägungen die Struktur etwas näher zu bestimmen. Wegen der Ähnlichkeit des Röntgenbildes mit denen der kubischen Verbindungen ist es sicher, daß die Struktur nur wenig vom K_2PtCl_6-Typ verschieden ist. Die kubische Gitterkonstante von K_2TeCl_6 wird als Mittel aus den aufgespaltenen Linien bestimmt. Hierfür geeignet sind die Linien 152, für sie ist

$\vartheta/2$	$10^4 \cdot Q_{\alpha_1}$	a_w	$I_{\text{beob.}}$
68,79	57,18 ± 0,04	10,165 ± 0,004 Å	1,2
69,45	57,68 ± 0,04	10,121 ± 0,004 Å	2,9

Daß hier keine Aufspaltung in α_1- und α_2-Kurven vorliegt, folgt aus den Intensitäten, es ist nämlich allgemein $I_{\alpha_2} \approx 0{,}5 \cdot I_{\alpha_1}$.

Als mittlere kubische Gitterkonstante ergibt sich

$$a_w = 10{,}143 \text{ Å}.$$

Unsicherer ist die Bestimmung aus den Linien 148 mit

$\vartheta/2$	$10^4 \cdot Q_{\alpha_1}$	Mittel	a_w
66,86	57,14	57,43	10,143 Å,
67,54	57,71		

da die Linie bei 66,86 auch mit 147 indiziert werden könnte.

Die Dichte erhält man aus $M = 448{,}44$ und $Z = 4$ als $D_{\text{ber.}} = 2{,}645$.

Die Kristalle sind oft tafelig nach der Fläche ausgebildet, welche die Form eines Rhombus hat, dessen spitze Ecken durch parallel zur kurzen Diagonalen verlaufende Kanten abgestumpft sind. Diese Fläche ist offenbar durch Verzerrung einer Oktaederfläche im kubischen System entstanden. Dann kann man einsehen, daß die kurze Diagonale (n_y) eine 2-zählige Drehungsachse und die darauf senkrecht stehende Ebene auch morphologische Symmetrieebene ist. Als Symmetrie der Kristalle resultiert demnach die der monoklinen Holoedrie. Die Elementarzelle setzt sich zusammen aus den Vierteln je zweier benachbarter flächenzentrierter Würfel, von denen einer auf S. 366 abgebildet ist, so daß

$$a \approx (a_w/2)\sqrt{2} \quad b \approx (a_w/2)\sqrt{2} \quad c \approx a_w \quad \beta \approx 90°$$

wird. Die Anzahl der Moleküle darin ist $Z = 2$. Um eine nochmalige Transformation zu vermeiden, wird diese raumzentrierte monokline

Elementarzelle beibehalten. Die Atome lassen sich dann auf die Punktlagen

(2) $0\,0\,0;\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$.
(4) $m0p;\ \bar{m}0\bar{p};\ m+\frac{1}{2}\frac{1}{2}p+\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}-m\frac{1}{2}\frac{1}{2}-p$.
(8) $x\,y\,z;\ \bar{x}\,y\,\bar{z};\ x+\frac{1}{2}y+\frac{1}{2}z-\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}-x\,y+\frac{1}{2}\frac{1}{2}-z;$
$x\,\bar{y}\,z;\ \bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z};\ x+\frac{1}{2}\frac{1}{2}-yz+\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}-x\frac{1}{2}-y\frac{1}{2}-z$.

der Raumgruppe C_{2h}^3 verteilen, und zwar so, daß

$2\ Te$ in (2),
$4\ K$ in (4) mit $m \approx \frac{1}{2},\ p \approx \frac{1}{4}$,
$12\ Cl$ in (4) mit $m \approx 0,\ p \approx \frac{1}{4}$ und
(8) mit $x \approx \frac{1}{4},\ y \approx \frac{1}{4},\ z \approx 0$

zu liegen kommen. Zusammen mit den Gitterkonstanten

$$a = 7{,}17\ \text{Å},\ b = 7{,}17\ \text{Å},\ c = 10{,}14\ \text{Å} \text{ und } \beta \approx 90^\circ$$

ergibt das ein monoklines pseudokubisches Gitter, das den Beobachtungen insofern gerecht wird, als es dem K_2PtCl_6-Gitter sehr ähnlich ist. Ob damit eine Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Intensitäten erreicht wird, läßt sich jedoch nicht übersehen.

Bemerkenswert ist hier die Analogie zu dem Verhalten der Kryolithe. Der Struktur des Ammoniumkryoliths liegt ein kubisch flächenzentriertes Gitter zugrunde, während die aus dieser durch Deformation entstehende Struktur des Kryoliths monoklin ist.

Ammoniumtellurchlorid, $(NH_4)_2TeCl_6$.

Die Synthese der Verbindung erfolgte nach Muthmann und Schmidt[1]) durch Zusammengeben einer Lösung von $TeCl_4$ in konz. HCl und einer salzsauren Lösung von NH_4Cl. Bei längerem Stehen an der Luft kristallisierten hieraus gelbe Oktaeder, teilweise mit Würfelflächen, von 0,1—1 mm Größe aus, die auch optisch keine Abweichungen von der Isotropie zeigten. Die Kristalle waren so unbeständig an der Luft, daß sich Röntgenaufnahmen hiervon nur in Glasröhrchen machen ließen. Der Durchmesser des Glasröhrchens betrug bei Film 393 1,0 mm, die Belichtungsdauer 120 Minuten. Es wurde bestimmt

$$a_w = 10{,}178 \pm 0{,}004\ \text{Å}.$$

Unter der Annahme, daß der Elementarwürfel 4 Moleküle enthält, folgt aus $M = 376{,}32$ $D_{\text{ber.}} = 2{,}354 \pm 0{,}004$.

Die Parameterbestimmung führte auf

$$m = 0.25 \pm 0{,}01.$$

1) Muthmann & Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. **26** (1893) 1011.

Rubidiumtellurchlorid, Rb_2TeCl_6.

Die Darstellungsweise war entsprechend derjenigen des Kalium- und Ammoniumsalzes. Salzsaure Lösungen von $TeCl_4$ und $RbCl$ wurden vermischt und auf dem Sandbad erwärmt bis zur Ausscheidung des gelben Salzes. Nachdem die überschüssige Salzsäure verdunstet war, konnte man unter dem Mikroskop 0,05 mm große optisch isotrope Kristalle erkennen, die als Flächen (111), untergeordnet auch (100), aufwiesen. Sie waren beständig gegen Luft und Äther, so daß das Präparat bei den beiden Aufnahmen 361 und 398 auf Seidenfäden geklebt werden konnte.

Film 361 hatte keine Steinsalzeichnung. Die Gitterkonstante wurde durch Mittelbildung aus nur 2 Linien bestimmt, und war

$$a_w = 10{,}221 \pm 0{,}004 \text{ Å}.$$

Offenbar wäre hier eine Extrapolation notwendig gewesen, denn der Film 398 mit Steinsalzeichnung lieferte einen etwas größeren Wert für a_w, der zweifellos der richtige ist, da er aus 6 scharfen in α_1- und α_2-Kurven aufgespaltenen Linien ermittelt wurde. Dieser lautet

$$a_w = 10{,}233 \pm 0{,}002 \text{ Å}.$$

Mit $Z = 4$ und $M = 511{,}12$ wird dann $D_{\text{ber.}} = 3{,}146 \pm 0{,}002$. Der Parameter in (24a) wurde nach zwei Methoden als

$$m = 0{,}245 \pm 0{,}005$$

bestimmt.

Cäsiumtellurchlorid, Cs_2TeCl_6.

Auch dieses Salz wurde durch Vereinigung salzsaurer Lösungen der beiden Komponenten $TeCl_4$ und $CsCl$ gewonnen. Es fielen sofort gelbe optisch isotrope Kristalle vom Durchmesser 0,05 mm aus, die auf dem Sandbad getrocknet wurden. Beobachtete Formen waren (100) und (111).

Es wurden zwei Röntgenaufnahmen ausgewertet. Film 380 mit einer Belichtungsdauer von 360 Minuten ergab die Werte

$a_w = 10{,}449 \pm 0{,}005$ Å, $\quad D_{\text{ber.}} = 3{,}503 \pm 0{,}005$, $\quad m = 0{,}25 \pm 0{,}02$.

Von Film 399 wurde abgelesen

$$a_w = 10{,}445 \pm 0{,}003 \text{ Å}.$$

Das Molekulargewicht ist M 605,86. Unter der Annahme, daß $Z = 4$ ist, wird dann $D_{\text{ber.}} = 3{,}507 \pm 0{,}003$.

Die Parameterbestimmung nach zwei Methoden ergab

$$m = 0{,}24 \pm 0{,}01.$$

Thallotellurchlorid, Tl_2TeCl_6.

Über die Existenz dieser Verbindung finden sich in der Literatur keinerlei Angaben. Da sich jedoch die Möglichkeit der Existenz nicht von vornherein ausschließen läßt, wurden Versuche gemacht, das Salz auf ähnliche Weise darzustellen wie die übrigen Verbindungen dieser Gruppe. Die Darstellung gelang durch Versetzen einer salzsauren $TeCl_4$-Lösung mit einer wässerigen Lösung von Tl_2CO_3, wodurch ein grünlichgelbes Salz ausfiel, das aus optisch isotropen Oktaedern mit Würfelflächen von 0,01 mm Durchmesser bestand. Die Zusammensetzung $R_2^{I}R^{IV}Cl_6$ geht aus den Röntgendiagrammen einwandfrei hervor.

Es wurden zwei Präzisionsaufnahmen gemacht, von denen sich die erste (Film 432) nicht zur Gitterkonstantenbestimmung eignete. Film 441 lieferte

$$a_w = 10{,}107 \pm 0{,}004 \text{ Å}.$$

Unter der Annahme, daß $Z = 4$ ist, folgt dann aus $M = 749{,}02$

$$D_{\text{ber.}} = 4{,}785 \pm 0{,}005.$$

Die Intensitäten stimmen überein, wenn Cl in (24a) mit

$$m = 0{,}245 \pm 0{,}01$$

ist.

6. Titansalze.

Als einziges von den hierzu gehörenden Salzen ist ein in gelben Oktaedern kristallisierendes beschrieben worden[1]), dem wahrscheinlich die Formel $(NH_4)_2TiCl_6$ zukommt. Nach der angegebenen Methode erhält man jedoch nur einige wenige Kristalle des Komplexsalzes neben einer großen Menge von NH_4Cl-Kristallen, so daß dieses Produkt keinerlei Eignung zu Röntgenaufnahmen besitzt.

Da man aber durch Vereinigung von $TiCl_4$ und konz. HCl die gelbe Titanchlorwasserstoffsäure erhält, erschien es nicht ausgeschlossen, auch Alkalisalze dieser Säure darzustellen. Es gelang auch tatsächlich die Darstellung der Rb- und der Cs-Verbindung, während die drei übrigen Salze nicht erhalten wurden. Durch Zugabe wässeriger Lösungen von KCl, NH_4Cl oder Tl_2CO_3 erfolgte Entfärbung der gelben H_2TiCl_6-Lösung, vermutlich unter Zersetzung der Säure.

Rubidiumtitanchlorid, Rb_2TiCl_6.

Aus einer Lösung von $TiCl_4$ in konz. HCl fällt salzsaure $RbCl$-Lösung ein hellgelbes an der Luft zersetzliches Salz aus. An den etwa 5 μ großen optisch isotropen Kristallen treten Oktaeder- und Würfelflächen auf.

In Glasröhrchen ließen sich von dieser Substanz Röntgenaufnahmen machen. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten

$$a_w = 9{,}922 \pm 0{,}004 \text{ Å}$$

diente der 360 Minuten belichtete Film 458.

1) Fireman, Chem. Cbl. **1904** II, 847.

Das ergibt mit $M = 431{,}52$ und $Z = 4$ als Dichte

$$D_{\text{ber.}} = 2{,}914 \pm 0{,}004.$$

Als Parameter wurde ermittelt

$$m = 0{,}235 \pm 0{,}005.$$

Cäsiumtitanchlorid, Cs_2TiCl_6.

Das durch Vereinigung von salzsaurer $TiCl_4$- und $CsCl$-Lösung gewonnene Salz hat die gleichen Kristallformen und Eigenschaften wie Rb_2TiCl_6.

Die Präzisionsaufnahme 459, deren Belichtungszeit 360 + 10 Minuten betrug, führte auf den Wert

$$a_w = 10{,}219 \pm 0{,}003 \text{ Å}.$$

Hieraus folgt mit angenommenem $Z = 4$ und $M = 526{,}26$

$$D_{\text{ber.}} = 3{,}253 \pm 0{,}003.$$

Die Bestimmung des Chlorparameters ergibt

$$m = 0{,}23 \pm 0{,}005.$$

7. Zirkonsalze.

Von diesen Verbindungen sind zwei bereits dargestellt worden, nämlich Na_2ZrCl_6 und K_2ZrCl_6. Das hier interessierende Kaliumsalz erhielt M. Weibull[1]) durch Zusammenschmelzen der Komponenten im Kohlensäurestrom. Das Salz ist jedoch so leicht zersetzlich, daß es schon während des Darstellungsprozesses wieder in die beiden Bestandteile zerfiel, infolgedessen erhielt Weibull auch keine guten Analysenresultate. Es ist sehr unwahrscheinlich, von einem derartig unbeständigen Salz Röntgenaufnahmen machen zu können. Aus diesem Grunde wurden auch keine Versuche gemacht, die Verbindung auf diese Weise herzustellen. Die Darstellung auf nassem Wege führt hier auch nicht zum Ziel, beim Zusammenbringen von salzsaurer $ZrCl_4$-Lösung mit wässeriger KCl-Lösung wird $ZrCl_4$ sofort in Zirkonoxychloride zersetzt und eine Kristallisation von K_2ZrCl_6 damit unmöglich. Dasselbe gilt für das Ammoniumsalz, dagegen lassen sich auf diese Weise Rubidium- und Cäsiumzirkonchlorid darstellen. Die Röntgenbilder lassen keinen Zweifel an der Zusammensetzung $R^I_2ZrCl_6$. Das Thalliumsalz war nicht zu erhalten, der ausfallende weiße Niederschlag bestand nur aus Thallochlorid.

Rubidiumzirkonchlorid, Rb_2ZrCl_6.

Durch Vereinigung zweier Lösungen von $RbCl$ und $ZrCl_4$ in konz. HCl fällt ein weißer Niederschlag aus, der sich an der Luft bald zersetzt. Unter dem Mikroskop ließen sich optisch isotrope Oktaeder, teilweise mit Würfeln kombiniert, erkennen, deren Durchmesser etwa 0.02 mm betrug.

1) Mats Weibull, Acta Univ. Lund. 18 V (1881/82) 34.

Wegen der starken Zersetzlichkeit der Verbindung wurde eine Röntgenaufnahme in einem 1,0 mm dicken Glasröhrchen gemacht, das durch Wachs luftdicht abgeschlossen war. Die Auswertung des Films 444 ergab die Gitterkonstante

$$a_w = 10{,}178 \pm 0{,}004 \text{ Å}.$$

Nimmt man auch hier wieder $Z = 4$ an, so folgt aus $M = 474{,}84$

$$D_{\text{ber.}} = 2{,}971 \pm 0{,}004.$$

Für (24a) lautet der Parameter

$$m = 0{,}24 \pm 0{,}01.$$

Cäsiumzirkonchlorid, Cs_2ZrCl_6.

Aus einer Lösung von $ZrCl_4$ in konz. HCl fällt durch Zusatz einer solchen von $CsCl$ ein weißes Salz aus, das an der Luft sehr zersetzlich ist. Die Kristallform und -größe ist dieselbe wie beim Rb-Salz.

Film 440 wurde von der in einem 1,0 mm starken Glasröhrchen enthaltenen Substanz gemacht. Daraus wurde ermittelt

$$a_w = 10{,}407 \pm 0{,}005 \text{ Å}.$$

Mit $Z = 4$ und $M = 569{,}58$ wird $D_{\text{ber.}} = 3{,}333 \pm 0{,}005$.

Die beobachteten Intensitäten werden erklärt, wenn man Cl in (24a) mit

$$m = 0{,}235 \pm 0{,}01$$

annimmt.

Tabelle I.

$h^2+k^2+l^2$	Rb_2PbCl_6 376				K_2TeCl_6 464			
	$\vartheta/2$	$10^4 \cdot Q_{\alpha_1}$	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$	$\vartheta/2$	$10^4 \cdot Q_{\alpha_1}$	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$
3	7,38	55,0	16	12,6	7,62	58,7	2,1	4,1
4	8,53	55,0	3	2,0	8,73	57,8	1,3	2,5
8	12,27	56,5	24	21,0	12,59	59,4	0,9	3,7
11	14,44	56,5	18	15,0	14,61	57,8	1,7	5,3
12	15,12	56,8	6,5	4,2	15,33	58,3	1,7	3,6
16	17,50	56,5	21	24,1	17,73	57,9	3,1	11,1
19	19,19	56,9	11	9,2	19,37	57,9	1,5	3,3
20	19,69	56,8	3	2,3	19,84	57,6	1,0	2,7
24	21,69	56,9	18	20,0	21,85	57,7	2,7	3,2
27	23,05	56,8	11	11,2	23,25	57,7	2,8	3,3
32	25,25	56,9	19	23,0	25,42	57,6	2,4	10,0
35	26,48	56,8	12	13,1	26,67	57,6	2,5	3,8
36	26,86	56,7	1,2	1,7	27,08	57,6	1,7	1,9
40	28,50	56,9	11	12,3	28,70	57,7	1,6	1,9
43	29,61	56,8	5	4,8	29,87	57,7	2,1	1,5

Tabelle I (Fortsetzung).

$h^2+k^2+l^2$	Rb_2PbCl_6 376				K_2TeCl_6 464			
	$\vartheta/2$	$10^4 \cdot Q_{\alpha_1}$	$I_{beob.}$	$I_{ber.}$	$\vartheta/2$	$10^4 \cdot Q_{\alpha_1}$	$I_{beob.}$	$I_{ber.}$
44	29,94	56.6	1,0	1,7	—	—	0	1,6
48	31,50	56,9	10	9,8	31,76	57,7	2,6	4.1
51	32,58	56,9	8,5	8,9	32,86	57,7	2,5	2,5
52	32,92	56,8	0,8	1,0	—	—	0	1,1
56	34,35	56,9	14	17,2	34,67	57,8	2,5	2,5
59	35,41	56,9	11	9,7	35,61	57,5	3,0	3,2
64	37,14	57,0	5,5	5,5	37,33	57,5	1,7	2,3
67	38,10	56,8	1,8	2,2	38,54	57,9	0,5	0,9
68	38,52	57,0	1,8	1,4	38,84	57,8	2,4	1,8
72	39,84	57,0	8,5	9,8	40,15	57,8	2,7	1,3
75	40,82	57,0	7	6,7	41,15	57,7	2,4	2,0
76	41,17	57,0	0,7	1,2	—	—	0	1,1
80	42,43	56,9	12	18,5	42,84	57,8	2,1	7,8
83	43,42	56,9	7	7,8	43,87	57,9	3,7	2,3
84	43,74	56,9	0,7	1,1	—	—	0	1,5
88	44,98	56,8	5	5,7	45,50	57,8	1,4	0,8
91	46,03	56,9	5,5	5,8	46,57	58,0	2,1	1,4
96	47,67	56,9	11	17,5	48,13	57,8	1,8	7,5
99	48,72	57,0	6	6,8	49,15	57,8	2,4	2,1
100	49,16	57,2	0,5	0,7	—	—	0	0,9
104	50,30	56,9	11	16,5	50,84	57,8	2,6	2,1
107	51,27	56,9	8	8,4	51,91	57,9	2,2	2,1
108	51,67	57,0	1,0	1,8	—	—	0	1,7
115	53,99	56,9	5	6,6	54,50	57,63	0,7	1,4
116	54,48	57,1	1,2	1,8	54,82	57,59	2,1	2,2
120	55,70	56,9	7	11,9	56,35	57,74	0,9	1,5
123	56,74	56,8	2,8	4,1	57,40	57,70	1,3	1,5
128	58,55	56,9	6,5	10,6	59,22	57,66	0,4	4,7
131	59,61	56,8	10	14,7	60,47	57,81	3,4	4,1
132	60,05	56,9	1,2	1,2	—	—	0	1,6
136	61,57	56,9	9	14,4	62,28	57,63	1,5	1,7
139	62,71	56,8	4,5	7,9	63,63	57,75	1,7	2,7
140	63,16	56,9	3	4,3	64,06	57,76	1,5	4,4
144	64,73*	56,8	22	33,7	65,77	57,75	0,6	15,1
147	66,09*	56,9	5	7,2	66,86	57,53	2,2	2,4
148	—	—	0	0,6	67,54	57,71	1,6	1,1
152	68,26*	56,8	18	29,2	68,79 69,45	57,18 57,68	1,2 2,9	3,6
155	69,78*	56,8	12	17,9	70,84	57,57	2,6	5,0
160	72,39*	56,8	26	40,3				
163	74,19	56,8	5	8,9				
164	74,82*	56,8	7,5	4,4				
168	77,60*	56,8	20	35,4				
171	80,11*	56,8	31	48,1				

III. Zusammenfassende Bemerkungen.

1. Differenzen der Gitterkonstanten.

Es seien zunächst die Gitterkonstanten der untersuchten Verbindungen tabellarisch zusammengestellt:

	Ti	*Se*	*Zr*	*Sn*	*Te*	*Pt*	*Pb*
K	—	—	—	$9{,}983_{\pm 3}$	10,143	$9{,}725_{\pm 2}$	—
NH_4	—	$9{,}935_{\pm 3}$	—	$10{,}038_{\pm 2}$	$10{,}178_{\pm 4}$	$9{,}834_{\pm 2}$	$10{,}135_{\pm 2}$
Rb	$9{,}922_{\pm 4}$	$9{,}978_{\pm 3}$	$10{,}178_{\pm 4}$	$10{,}099_{\pm 2}$	$10{,}233_{\pm 2}$	$9{,}884_{\pm 2}$	$10{,}195_{\pm 2}$
Cs	$10{,}219_{\pm 3}$	$10{,}260_{\pm 3}$	$10{,}407_{\pm 5}$	$10{,}347_{\pm 2}$	$10{,}445_{\pm 3}$	$10{,}192_{\pm 3}$	$10{,}416_{\pm 2}$
Tl	—	—	—	$9{,}970_{\pm 3}$	$10{,}107_{\pm 4}$	$9{,}755_{\pm 2}$	—

Die Verteilung der Atome auf den Elementarwürfel ist für alle Verbindungen die gleiche, nämlich so wie Fig. 2 zeigt:

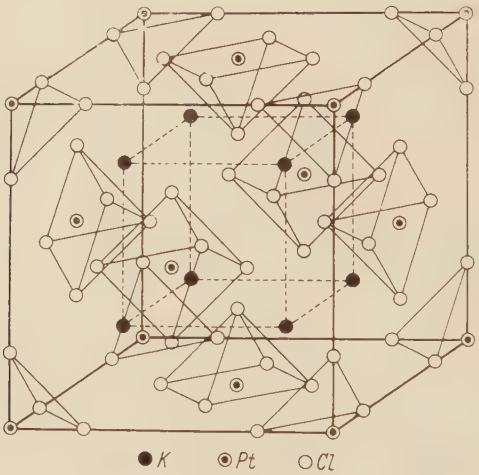

Fig. 2.

Die R^{IV}-Atome bilden ein flächenzentriertes Gitter, jedes Atom wird von sechs Chloratomen in den Ecken eines Oktaeders umgeben. In dieses Gitter hineingestellt sind zwei flächenzentrierte Gitter der R^{I}-Atome mit den Anfangspunkten $[\![\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}]\!]$ und $[\![\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}]\!]$. R^{I}- und *Cl*-Atome zusammen bilden im Falle $m = 1{'}4$ ein flächenzentriertes Gitter mit der halben Gitterkonstanten.

Betrachtet man nur die *Rb*-Salze, so ist jedem R^{IV} eine gewisse experimentell ermittelte Gitterkonstante zugeordnet. Für irgendein bestimmtes R^{IV} erfolgt beim Übergang vom *Rb*- zum *Cs*-Salz eine Vergrößerung der Gitterkonstanten. Diese Vergrößerung nimmt ab mit wachsender Gitterkonstante des *Rb*-Salzes, und zwar ist die Abhängig-

keit linear. Dasselbe gilt auch, wenn man an Stelle von *Cs*-Salzen *K*- oder *Tl*-Salze betrachtet. Ordnet man den Gitterkonstanten der *Rb*-Verbindungen nicht mehr die Differenzen sondern die Gitterkonstanten der *K*-, *Cs*- oder *Tl*-Verbindungen zu, so wird wegen der kleineren Fehlergrenzen, die in der folgenden Figur durch kleine Rechtecke angedeutet sind, der Zusammenhang noch deutlicher.

Die zum *K*-Salz gehörende Gerade ist nur aus den Gitterkonstanten zweier kubischer Verbindungen bestimmt, da aber die mittlere kubische Gitterkonstante von K_2TeCl_6 auch darauf liegt, dürfte die Gerade damit gesichert sein.

Für die NH_4-Salze läßt sich keine solche Gerade konstruieren. Der Gang der Gitterkonstantendifferenz von NH_4- und *Rb*-Salz ist unübersichtlich, wie schon die Figur zeigt. Der Grund hierfür scheint darin zu liegen, daß das Radikal NH_4 doch nicht immer dasselbe Verhalten zeigt wie ein Alkaliatom.

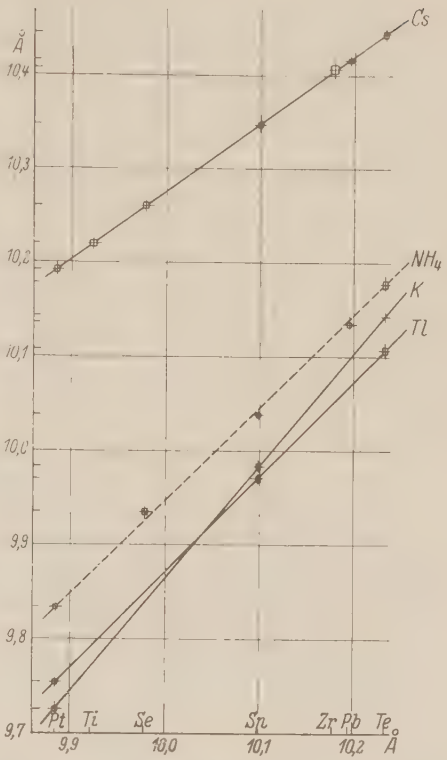

Fig. 3. Gitterkonstanten der *K*-, *Cs*- und *Tl*-Salze in Abhängigkeit von den Gitterkonstanten der *Rb*-Salze.

Mit Hilfe dieser Geraden kann man demnach die Gitterkonstanten von drei der Verbindungen $K_2R^{IV}Cl_6$, $Rb_2R^{IV}Cl_6$, $Cs_2R^{IV}Cl_6$ und $Tl_2R^{IV}Cl_6$ für jedes feste R^{IV} berechnen, wenn die Gitterkonstante der vierten bekannt ist. Insbesondere müßten einige der nicht untersuchten Salze, falls sie überhaupt existenzfähig sind und kubisch kristallisieren, folgende Gitterkonstanten haben:

K_2TiCl_6	$a_w = 9{,}770$ Å,	Tl_2TiCl_6	$a_w = 9{,}793$ Å;
K_2SeCl_6	$a_w = 9{,}837$ Å,	Tl_2SeCl_6	$a_w = 9{,}849$ Å;
K_2ZrCl_6	$a_w = 10{,}076$ Å,	Tl_2ZrCl_6	$a_w = 10{,}051$ Å;
K_2PbCl_6	$a_w = 10{,}097$ Å,	Tl_2PbCl_6	$a_w = 10{,}068$ Å.

Diese hier gemachten Feststellungen widersprechen nicht der von Grimm und Fajans[1]) aufgestellten Linearbeziehung, welche besagt, daß die Molekularvolumina von Verbindungen verschiedener Kationen mit paarweise gleichen Anionen linear voneinander abhängen. Zwar folgt aus der Linearbeziehung der Molekularvolumina nicht notwendig die Linearbeziehung der Gitterkonstanten, also der 3. Wurzeln aus den Molekularvolumen bei kubischen Kristallen, sondern allgemein wird unter Voraussetzung linearer Abhängigkeit der Molekularvolumen die Abhängigkeit der Gitterkonstanten durch eine Kurve 3. Ordnung dargestellt und umgekehrt. Die Gültigkeit beider Linearbeziehungen im vorliegenden Falle ist aber dadurch bedingt, daß diese Kurve 3. Ordnung auf dem hier betrachteten kleinen Intervall innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen geradlinig verläuft.

2. Ionenabstände.

Die kürzesten Abstände je zweier Ionen werden für alle untersuchten kubischen Verbindungen nach denselben Formeln berechnet. Die Ionenabstände im K_2TeCl_6 werden hier nicht berücksichtigt, da die Struktur nicht genau bestimmt ist. Es ist

1. $R^{I} - R^{I} = a_w/2$.

Diese Werte liegen bei etwa 5 Å.

2. $R^{IV} - R^{IV} = (a_w/2)\sqrt{2}$.

Die Abstände betragen bei den einzelnen Verbindungen etwa 7 Å.

3. $R^{I} - R^{IV} = (a_w/4)\sqrt{3}$.

Hierfür ergeben sich Werte, die zwischen 4,2 und 4,5 Å schwanken.

Die Lage der einzelnen Atome zueinander ist so, daß jedes R^{IV} von acht R^{I}-Atomen in den Ecken eines Würfels und jedes R^{I} von vier R^{IV}-Atomen in den Ecken eines Tetraeders umgeben wird.

Der kürzeste Abstand eines R^{IV}- und eines Chlorions ist

4. $R^{IV} - Cl = a_w \cdot m$

	K	NH_4	Rb	Cs	Tl
Ti-Cl	—	—	2,33	2,35	—
Se-Cl	—	2,38	2,39	2,41	—
Zr-Cl	—	—	2,44	2,45	—
Sn-Cl	2,45	2,41	2,42	2,43	2,39
Te-Cl	—	2,54	2,51	2,51	2,48
Pt-Cl	2,33	2,36	2,32	2,34	2,29
Pb-Cl	—	2,48	2,50	2,50	—

1) Fajans, K., und Grimm, H. G., Z. Physik 2 (1920) 299.

Es ist klar ersichtlich, daß die Abstände $R^{IV}-Cl$ innerhalb der Fehlergrenze, die hier durchschnittlich 0,08 Å beträgt, konstant bleiben, welches Kation auch als R^{IV} in die Verbindung eingeht. Es ergeben sich folgende Mittelwerte, denen zum Vergleich die nach Goldschmidt[1]) berechneten Werte gegenübergestellt sind:

	Beobachtet	Berechnet nach Goldschmidt
$Ti^{4+} - Cl^-$	2,34 Å	2,45 Å
$Se^{4+} - Cl^-$	2,40 Å	—
$Zr^{4+} - Cl^-$	2,45 Å	2,68 Å
$Sn^{4+} - Cl^-$	2,42 Å	2,55 Å
$Te^{4+} - Cl^-$	2,51 Å	2,70 Å
$Pt^{4+} - Cl^-$	2,33 Å	—
$Pb^{4+} - Cl^-$	2,49 Å	2,65 Å

Daß die gefundenen Werte etwas kleiner ausfallen als die Goldschmidtschen, ist verständlich, da die beiden Elemente durch Bildung des Komplexes $[R^{IV}Cl_6]^{2-}$ bekanntlich eine festere Bindung eingehen. Aus den gefundenen Abständen kann man die R^{IV}-Ionen ihrer Größe nach ordnen, die Reihenfolge ist Pt^{4+}, Ti^{4+}, Se^{4+}, Sn^{4+}, Zr^{4+}, Pb^{4+}, Te^{4+}.

Jedes R^I wird von 12 Chloratomen in den Ecken eines Kuboktaeders umgeben, das nur im Falle $m = 1/4$ ideal ausgebildet, im allgemeinen aber tetraedrisch-hemiedrisch verzerrt ist. Die Abstände sind

5. $R^I - Cl = a_w\sqrt{(3/16) - (m/2) + m^2}$

	Pt	*Ti*	*Se*	*Sn*	*Zr*	*Pb*	*Te*
$K - Cl$	3,44	—	—	3,53	—	—	—
$NH_4 - Cl$	3,48	—	3,51	3,55	—	3,58	3,60
$Rb - Cl$	3,50	3,51	3,53	3,57	3,60	3,60	3,62
$Cs - Cl$	3,61	3,62	3,63	3,66	3,68	3,68	3,69
$Tl - Cl$	3,45	—	—	3,53	—	—	3,57

Da das Fehlerintervall nur etwa 0,01 Å ausmacht, können aus dieser Tabelle verschiedene Ergebnisse mit großer Sicherheit gewonnen werden: Erstens ist der Abstand R^I—Cl nicht für alle R^I-Salze konstant, sondern er nimmt zu mit wachsendem R^{IV}, ist also abhängig von der Größe des Elementes, das den Komplex $[R^{IV}Cl_6]^{2-}$ bildet. Zweitens ist diese Abstandsänderung nicht für alle Abstände R^I—Cl dieselbe, sondern die Zunahme des Abstandes $R^I - Cl$ mit wachsendem R^{IV} ist um so kleiner, je größer R^I, d. h. je größer R^I—Cl wird. Hierdurch ist auch das merkwürdige Verhalten der Gitterkonstanten (vgl. S. 367) bedingt. Eine Begründung dafür ließe sich erst geben, wenn man Genaues über die

1) Goldschmidt, V. M. Geochem. Vertlges. der Elem. VII, (1926).

zwischen den einzelnen Atomen wirkenden Kräfte wüßte. Als dritte Tatsache ergibt sich aus der Tabelle, daß die Abstände $R^{I}—Cl$ in der Richtung K, NH_4, Rb, Cs zunehmen, in Übereinstimmung mit den aus Goldschmidtschen Ionenradien berechneten Werten:

$$K^+ — Cl^- = 3{,}14 \text{ Å}$$
$$NH_4^+ — Cl^- = 3{,}24 \text{ Å}$$
$$Rb^+ — Cl^- = 3{,}30 \text{ Å}$$
$$Cs^+ — Cl^- = 3{,}46 \text{ Å}$$
$$Tl^+ — Cl^- = 3{,}30 \text{ Å},$$

die für Umgebungen von $6\,Cl^-$ um R^{I} gelten, wegen der hier vorliegenden Zwölferkoordination also noch erhöht werden müssen. Der Goldschmidtsche Wert $Tl^+ — Cl^- = 3{,}30$ Å steht jedoch nicht im Einklang mit den aus der vorstehenden Untersuchung gewonnenen Abständen, die sehr nahe bei den Werten für $K^+ — Cl^-$ liegen.

Schließlich sollen noch die Abstände zweier Chlorionen angegeben werden, zunächst die für zwei Cl^-, die demselben Oktaeder um R^{IV} angehören, dann ist

6. $Cl^- — Cl^- = a_w \cdot m \cdot \sqrt{2}$

	K	NH_4	Rb	Cs	Tl
Pt	3,30	3,34	3,28	3,32	3,24
Ti	—	—	3,30	3,32	—
Se	—	3,37	3,39	3,41	—
Sn	3,46	3,41	3,43	3,44	3,38
Zr	—	—	3,45	3,46	—
Pb	—	3,51	3,53	3,54	—
Te	—	3,60	3,55	3,55	3,50

Innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm$ 0,12 Å bleiben die Werte für jedes R^{IV} konstant. Es ergibt sich als Mittel $Cl^- — Cl^-$ in

Pt-Salzen	3,30 Å
Ti-Salzen	3,31 Å
Se-Salzen	3,39 Å
Sn-Salzen	3,42 Å
Zr-Salzen	3,46 Å
Pb-Salzen	3,53 Å
Te-Salzen	3,55 Å.

Für zwei Chlorionen, die zwei verschiedenen Oktaedern angehören, ist

7. $Cl^- — Cl^- = a_w \cdot (\frac{1}{2} — m) \cdot \sqrt{2}$

	Pt	Ti	Se	Sn	Zr	Pb	Te
K	3,58	—	—	3,60	—	—	—
NH_4	3,62	—	3,65	3,69	—	3,66	3,60
Rb	3,70	3,72	3,67	3,71	3,74	3,68	3,69
Cs	3,89	3,90	3,84	3,88	3,90	3,83	3,84
Tl	3,65	—	—	3,67	—	—	3,64

Diese Abstände bleiben für jedes R^{I} konstant, und zwar ist das Mittel $Cl^- - Cl^-$ in

K-Salzen	3,59 Å
NH_4-Salzen	3,64 Å
Rb-Salzen	3,70 Å
Cs-Salzen	3,87 Å
Tl-Salzen	3,65 Å.

Der aus den beiden Tabellen 6 und 7 berechnete Mittelwert ist

$$Cl^- - Cl^- = 3{,}57 \text{ Å},$$

der unter Berücksichtigung der großen Fehlergrenzen mit dem Goldschmidtschen Wert von 3,62 Å durchaus im Einklang steht.

3. Geltungsbereich des K_2PtCl_6-Typs.

Der Gang der Chlorparameter in den untersuchten Verbindungen erfolgt auch nach einer gewissen Gesetzmäßigkeit, wie aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen ist.

	Ti	*Se*	*Zr*	*Sn*	*Te*	*Pt*	*Pb*
K	—	—	—	$0{,}245_{\pm 10}$	—	$0{,}240_{\pm 10}$	—
NH_4	—	$0{,}240_{\pm 5}$	—	$0{,}240_{\pm 10}$	$0{,}250_{\pm 10}$	$0{,}240_{\pm 5}$	$0{,}245_{\pm 5}$
Rb	$0{,}235_{\pm 5}$	$0{,}240_{\pm 10}$	$0{,}240_{\pm 10}$	$0{,}240_{\pm 5}$	$0{,}245_{\pm 5}$	$0{,}235_{\pm 5}$	$0{,}245_{\pm 10}$
Cs	$0{,}230_{\pm 5}$	$0{,}235_{\pm 5}$	$0{,}235_{\pm 10}$	$0{,}235_{\pm 5}$	$0{,}240_{\pm 10}$	$0{,}230_{\pm 5}$	$0{,}240_{\pm 10}$
Tl	—	—	—	$0{,}240_{\pm 10}$	$0{,}245_{\pm 10}$	$0{,}235_{\pm 5}$	—

Der Parameterwert steigt, wenn man R^{I} in der Richtung *Cs*, *Rb*, NH_4, *K* durchläuft, für *Tl*-Salze liegt er etwa bei dem Wert des zugehörigen *Rb*-Salzes. Für K_2TeCl_6 müßte er größer als 0,25 werden, diese Verbindung ist nicht mehr kubisch. Es ist demnach nicht möglich, daß die Struktur kubisch bleibt, wenn der Abstand zweier Chlorionen aus einem um R^{IV} gelegenen Oktaeder größer wird als der zweier Chlorionen aus verschiedenen Oktaedern. Auch aus physikalischen Gründen ist einleuchtend, daß der Abstand zweier nächstbenachbarter gleichgeladener Ionen, auf welche die Anziehungskraft eines entgegengesetzt geladenen Ions gleichmäßig wirkt, kleiner sein muß als der Abstand derselben Ionen, wenn keine solche Kraft auf beide gleichzeitig wirkt. Diese Abstände hängen von der Größe der beteiligten Kationen R^{I} und R^{IV} ab, man kann also der Aussage auch folgende Fassung geben:

Die Struktur einer Verbindung $R_2^{I}R^{IV}Cl_6$ gehört dem K_2PtCl_6-Typ nicht mehr an, wenn das Verhältnis der Abstände

$$R^{I} - Cl : R^{IV} - Cl$$

kleiner als $\sqrt{2}$ wird.

In einem solche Falle sind drei Möglichkeiten zu unterscheiden:

1. Die Struktur entsteht aus dem K_2PtCl_6-Typ durch geringe Deformationen, d. h. Gitterkonstanten- und Winkeländerungen. Ein Beispiel hierfür dürfte die K_2TeCl_6-Struktur sein.

2. Die Struktur gehört einem ganz anderen Typ an.

3. Die Verbindung ist nicht existenzfähig (Beispiele sind Na_2TeCl_6, Na_2PbCl_6).

Hiernach ist es auch nicht wahrscheinlich, daß die Struktur der Thoriumsalze, deren Darstellung nicht gelang, zum K_2PtCl_6-Typ gehört, denn die nach den Goldschmidtschen Ionenradien berechneten Verhältniszahlen sind durchweg kleiner als $\sqrt{2}$.

Es muß andererseits auch eine obere Grenze für das Abstandsverhältnis $R^{I} — Cl : R^{IV} — Cl$ geben, bei deren Überschreiten der K_2PtCl_6-Typ nicht mehr zustandekommt. Wo diese Grenze liegt, läßt sich jedoch aus der vorliegenden Untersuchung nicht angeben.

4. Zusammenfassung.

Die Kristallstrukturuntersuchung der Verbindungen $R^{I}_2R^{IV}Cl_6$ ergibt für alle darstellbaren und kubisch kristallisierenden Salze den K_2PtCl_6-Typ mit 4 R^{IV} in der Punktlage $[\![000]\!]$, 8 R^{I} in der Punktlage $[\![\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]\!]$ und 24 Cl in der Punktlage $[\![m00]\!]$ mit einem Freiheitsgrad. Die Abweichung des vermutlich monoklinen K_2TeCl_6 von diesem Typ ist nur gering. Die ermittelten Konstanten sind:

	a_w	$D_{ber.}$	m
Rb_2TiCl_6	$9{,}922_{\pm 4}$ Å	$2{,}914_{\pm 4}$	$0{,}235_{\pm 5}$
Cs_2TiCl_6	$10{,}219_{\pm 3}$ Å	$3{,}253_{\pm 3}$	$0{,}230_{\pm 5}$
$(NH_4)_2SeCl_6$	$9{,}935_{\pm 3}$ Å	$2{,}206_{\pm 2}$	$0{,}240_{\pm 5}$
Rb_2SeCl_6	$9{,}978_{\pm 3}$ Å	$3{,}073_{\pm 3}$	$0{,}240_{\pm 10}$
Cs_2SeCl_6	$10{,}260_{\pm 3}$ Å	$3{,}405_{\pm 3}$	$0{,}235_{\pm 5}$
Rb_2ZrCl_6	$10{,}178_{\pm 4}$ Å	$2{,}971_{\pm 4}$	$0{,}240_{\pm 10}$
Cs_2ZrCl_6	$10{,}407_{\pm 5}$ Å	$3{,}333_{\pm 5}$	$0{,}235_{\pm 10}$
K_2SnCl_6	$9{,}983_{\pm 3}$ Å	$2{,}716_{\pm 3}$	$0{,}245_{\pm 10}$
$(NH_4)_2SnCl_6$	$10{,}038_{\pm 2}$ Å	$2{,}397_{\pm 2}$	$0{,}240_{\pm 10}$
Rb_2SnCl_6	$10{,}099_{\pm 2}$ Å	$3{,}217_{\pm 2}$	$0{,}240_{\pm 5}$
Cs_2SnCl_6	$10{,}347_{\pm 2}$ Å	$3{,}555_{\pm 2}$	$0{,}235_{\pm 5}$
Tl_2SnCl_6	$9{,}970_{\pm 3}$ Å	$4{,}927_{\pm 4}$	$0{,}240_{\pm 10}$
K_2TeCl_6	10,143 Å[1])	2,645	—
$(NH_4)_2TeCl_6$	$10{,}178_{\pm 4}$ Å	$2{,}354_{\pm 4}$	$0{,}250_{\pm 10}$
Rb_2TeCl_6	$10{,}233_{\pm 2}$ Å	$3{,}146_{\pm 2}$	$0{,}245_{\pm 5}$
Cs_2TeCl_6	$10{,}445_{\pm 3}$ Å	$3{,}507_{\pm 3}$	$0{,}240_{\pm 10}$
Tl_2TeCl_6	$10{,}107_{\pm 4}$ Å	$4{,}785_{\pm 5}$	$0{,}245_{\pm 10}$

1) Mittlere kubische Gitterkonstante.

	a_w	$D_{\text{ber.}}$	m
K_2PtCl_6	$9{,}725_{\pm 2}$ Å	$3{,}357_{\pm 2}$	$0{,}240_{\pm 10}$
$(NH_4)_2PtCl_6$	$9{,}834_{\pm 2}$ Å	$3{,}080_{\pm 2}$	$0{,}240_{\pm 5}$
Rb_2PtCl_6	$9{,}884_{\pm 2}$ Å	$3{,}954_{\pm 2}$	$0{,}235_{\pm 5}$
Cs_2PtCl_6	$10{,}192_{\pm 3}$ Å	$4{,}197_{\pm 4}$	$0{,}230_{\pm 5}$
Tl_2PtCl_6	$9{,}755_{\pm 2}$ Å	$5{,}803_{\pm 4}$	$0{,}235_{\pm 5}$
$(NH_4)_2PbCl_6$	$10{,}135_{\pm 2}$ Å	$2{,}889_{\pm 2}$	$0{,}245_{\pm 5}$
Rb_2PbCl_6	$10{,}195_{\pm 2}$ Å	$3{,}678_{\pm 2}$	$0{,}245_{\pm 10}$
Cs_2PbCl_6	$10{,}416_{\pm 2}$ Å	$4{,}002_{\pm 2}$	$0{,}240_{\pm 10}$

Die Differenz der Gitterkonstanten einer R_0^{I}- und der entsprechenden R_1^{I}-Verbindung bleibt nicht für alle R^{IV} konstant. Sie ändert sich linear mit der Gitterkonstanten des R_0^{I}-Salzes, wenn R_0^{I} und R_1^{I} die Elemente *K*, *Rb*, *Cs* oder *Tl* bedeuten. Eine gesetzmäßige Änderung ist nicht zu erkennen, wenn für R_0^{I} oder R_1^{I} das NH_4-Radikal eingesetzt wird. Dementsprechend sind die Ionenabstände $R^{\text{I}} - Cl$ veränderlich, während die Abstände $R^{\text{IV}} - Cl$ für festes R^{IV} konstant bleiben. Das Zustandekommen des K_2PtCl_6-Typs ist an die Bedingung geknüpft, daß das Abstandsverhältnis $R^{\text{I}} - Cl : R^{\text{IV}} - Cl$ größer als $\sqrt{2}$ ist.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Dr. Menzer für die Anregung zu der vorliegenden Untersuchung, für seine Anleitung und sein unermüdliches Interesse an der Arbeit danken. Herrn Professor Dr. Johnsen, der die Erlaubnis zur Durchführung der Arbeit im mineralogischen Institut erteilte, sei in Dankbarkeit gedacht.

Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Berlin,
Juli 1934.

Eingegangen am 27. Dezember 1934.

Lebenslauf.

Als Sohn des Lehrers Paul Engel wurde ich am 3. Oktober 1911 in Berlin-Reinickendorf geboren. Nachdem ich etwa ein Jahr die 3. Gemeindeschule zu Berlin-Reinickendorf besucht hatte, kam ich im Januar 1919 auf das dortige Reform-Realgymnasium. Hier erhielt ich Ostern 1929 das Zeugnis der Reife und übersiedelte dann auf die Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin, um die Fächer zu studieren, zu denen ich schon während meiner Schulzeit besondere Neigung gefaßt hatte, nämlich Mathematik, Chemie und Mineralogie. Außerdem belegte ich noch Vorlesungen über Philosophie und Physik. Nach viersemestrigem Studium bezog ich für ein Jahr die Philipps-Universität zu Marburg und kehrte dann wieder zur Berliner Universität zurück. Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren bzw. Privatdozenten Feigl, Erhard Schmidt, Hasse (Marburg), Bieberbach, Schur, von Mises für Mathematik, Schlenk, Riesenfeld, Meerwein (Marburg), Strecker (Marburg), Bodenstein für Chemie, Johnsen, Menzer, Seifert für Mineralogie, Nernst, Wehnelt, Grüneisen (Marburg) für Physik und Spranger, Dessoir, F. J. Schmidt für Philosophie.

Anfang 1933 begann ich die vorliegende Arbeit, auf die sich auch meine bisherigen wissenschaftlichen Veröffentlichungen beziehen:

»Die Kristallstrukturen einiger Verbindungen vom K_2PtCl_6-Typ«, erschienen in den »Naturwissenschaften« 21 (1933), 704.

»Die Kristallstrukturen einiger Hexachlorosalze«, erschienen im »Centralblatt für Mineralogie« A 1934, 285—286.